

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА



МОСКВА «ХИМИЯ» 1984

543

М 545

УДК 543.27

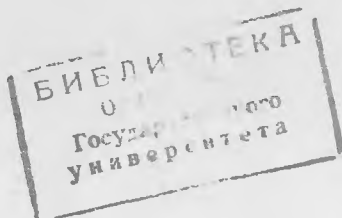
Методы анализа загрязнений воздуха/Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. — М.: Химия, 1984. — 384 с., ил.

Описаны современные инструментальные методы анализа воздуха. Рассмотрены техника проведения анализа, новейшие достижения аналитической химии и экспресс-методы. Приведенные методы широко применяют для определения токсичных микропримесей в атмосфере и в воздухе рабочей зоны.

Предназначена для инженеров и техников научно-исследовательских и заводских лабораторий химической, нефтехимической, металлургической, текстильной, бумажной, пищевой и других отраслей промышленности. Адресована также сотрудникам агрохимических лабораторий.

384 с., 48 табл., 75 рис., 583 литературные ссылки.

Рецензенты: канд. хим. наук Л. В. БРОВКИН,
А. П. ФАРМАКОВСКИЙ



М $\frac{1804000000-025}{050(01)-84}$ 25-84

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Глава I. Воздух как объект анализа	9
Атмосферный воздух	9
Источники загрязнения атмосферы	9
Классификация загрязнителей воздуха	11
Химические реакции загрязнителей в атмосфере	15
Стандарты качества атмосферного воздуха	17
Загрязнение воздуха рабочей зоны	18
Особенности и методы анализа воздуха	20
Глава II. Отбор и подготовка проб к анализу	23
Отбор проб в контейнеры	24
Абсорбция примесей	27
Вымораживание примесей	30
Адсорбция примесей	33
Активный уголь и углеродсодержащие сорбенты	36
Пористые полимерные сорбенты (ППС)	39
Колоночные сорбенты	44
Силикагель	46
Молекулярные сита	47
Оксид алюминия	48
Другие сорбенты	49
Сорбенты для пассивного пробоотбора	49
Хемосорбенты	51
Улавливание твердых частиц и аэрозолей	54
Приготовление концентрационных трубок с сорбентом	56
Выбор оптимальных условий сорбции примесей	61
Теория сорбции	61
Влияние условий пробоотбора на эффективность сорбции примесей	77
Десорбция примесей из сорбента	90
Влияние условий экстракции на полноту извлечения примесей	95
Повышение эффективности десорбции	105
Выбор способа пробоотбора	107
Влияние точности пробоотбора на точность анализа	112
Глава III. Количественный анализ	115
Приготовление стандартных смесей токсичных веществ	115
Статические методы	115
Динамические методы	116
Метод с использованием диффузионных ячеек	119
Экспоненциальное разбавление	119
Метод с использованием проницаемых трубок	120
Другие способы	123
Приготовление стандартных смесей аэрозолей	126
Калибровка детекторов	128
Расчет концентрации примесей	129
Метрология	130
Глава IV. Хроматографические методы анализа загрязнений воздуха	135
Анализ загрязнений воздуха методом газовой хроматографии	136
Особенности газохроматографического анализа примесей	137
Газовые хроматографы	141
Хроматографические колонки	143
Выбор хроматографической колонки и условий разделения	146

Детекторы	150
Идентификация примесей	153
Количественная интерпретация хроматограмм	176
Токсичные вещества, определяемые методом газовой хроматографии	179
Оксиды углерода	180
Галогены и их производные	181
Соединения азота	182
Соединения серы и фосфора	184
Металлы и их соединения	186
Низкокипящие углеводороды	189
Ароматические углеводороды	188
Полиароматические соединения	190
Кислородсодержащие органические соединения	203
Амины и нитросоединения	206
Одоранты	210
Галогенуглеводороды	212
Фреоны	214
Хлорсодержащие пестициды и полихлорбифенилы	214
Бис(хлорметилловый) эфир	215
Винилхлорид	216
Анализ загрязнений воздуха методом ионной хроматографии	219
Анализ загрязнений воздуха методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	224
Анализ загрязнений воздуха методом тонкослойной хроматографии	232
Неподвижная фаза	232
Подвижная фаза	234
Особенности анализа загрязнений воздуха методом ТСХ	235
Проявление хроматограмм	236
Детектирование пятен на хроматографической пластинке	237
Реагенты общего назначения	237
Специфические реагенты	238
Количественный анализ в тонкослойной хроматографии	243
Токсичные вещества, определяемые методом тонкослойной хроматографии	245
Полициклические ароматические углеводороды	245
Гликоли	246
Альдегиды	247
Фенолы	247
Сложные эфиры	248
Пестициды	249
Другие органические соединения	249
Анализ загрязнений воздуха методом хроматографии на бумаге	249
Глава V. Масс-спектрометрический метод анализа загрязнений воздуха	253
Приборы и методы исследования	257
ХМС-переходные устройства	259
Непосредственное соединение	262
Сепараторы	265
Методы соединения жидкостного хроматографа и масс-спектрометра	270
Методы ионизации и источники ионов	274
Масс-анализаторы	283
Особенности соединения капиллярной колонки и масс-спектрометра высокого разрешения	288
Искровая масс-спектрометрия	289
Методы идентификации	294
Примеры практических определений примесей в воздухе методом ХМС	321
Анализ городского воздуха	321
Анализ воздуха рабочей зоны	327
Непосредственный анализ смесей методом МС—МС	331

Глава VI. Спектральные методы анализа загрязнений воздуха . . .	336
Колориметрия	337
УФ-спектроскопия	341
ИК-спектроскопия	343
Атомно-абсорбционная спектроскопия	346
Плазменная эмиссионная спектроскопия	350
Люминесцентный анализ	351
Ядерно-физические методы анализа	356
Дистанционные методы анализа	357
Оже-спектроскопия	358
Комбинированные методы с применением спектральных методов . .	358
Глава VII. Электрохимические методы анализа загрязнений воздуха	360
Вольтамперометрия (полярография)	360
Кондуктометрия	366
Кулонометрия	368
Потенциометрия	369
Литература	371

ПРЕДИСЛОВИЕ

Атмосферный воздух является одним из основных жизненно важных элементов окружающей природной среды. Научно-техническая революция, затрагивающая все стороны жизни общества, высокие темпы развития производства, рост городов, расширяющееся использование атмосферы и возрастающие масштабы воздействия человека на окружающую природную среду требуют повышения внимания к охране атмосферного воздуха.

Советское государство придает большое значение сохранению нормального состояния атмосферного воздуха, его восстановлению и улучшению для обеспечения наилучших условий жизни советских людей — их труда, быта, отдыха и охраны здоровья, дальнейшего развития материального производства и культуры.

Статья 18 Конституции СССР гласит: «В интересах настоящего и будущих поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного, рационального использования земли и ее недр, водных ресурсов, растительного и животного мира, для сохранения в чистоте воздуха и воды...». Эти слова Закона СССР свидетельствуют о важности социальной проблемы сохранения в чистоте одного из важнейших компонентов окружающей человека природной среды обитания — воздуха. В решениях XXVI съезда КПСС сказано, что охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов должны быть предметом постоянной заботы в планомерной деятельности партии и государства по руководству общественным развитием в нашей стране.

Охрана атмосферного воздуха возможна лишь при создании эффективной сети контроля загрязнений атмосферы и воздуха рабочей зоны промышленных предприятий, совершенствовании существующих и разработке новых аналитических методик определения в воздухе токсичных химических соединений различной природы.

Цель данной книги, ее практическая направленность состоит в подробном изложении наиболее эффективных способов исследования сложных реальных композиций загрязнителей воздуха (оптимальные системы концентрирования примесей, рациональные методы достоверной идентификации токсичных веществ, селективные и надежные методы определения вредных химических веществ в присутствии большого количества сопутствующих примесей и др.), позволяющих получать корректную информацию о качественном и количественном составе загрязнений и применять ее для массовых (серийных) санитарно-химических анализов.

Введение и гл. I—III написаны Ю. С. Друговым, гл. IV написана совместно Ю. С. Друговым и Г. А. Дьяковой, гл. V написана А. Б. Беликовым, гл. VI и VII — В. М. Тульчинским.

По мнению авторов, книга может быть полезной специалистам-химикам, работающим в области анализа загрязнений воздуха, работникам санитарно-эпидемиологических станций, заводских лабораторий и другим специалистам народного хозяйства, связанным с решением проблемы сохранения чистоты воздуха.

Авторы будут благодарны читателям книги за критические замечания и обсуждение выдвинутых в ней проблем.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды от загрязнений — одна из наиболее важных проблем современности. Попадая в воздух, воду и почву, токсичные химические вещества (промышленные яды) создают реальную угрозу существованию на нашей планете человека, растений и животных. Развитие промышленности и транспорта, увеличение плотности населения, проникновение человека в стратосферу и космическое пространство, интенсификация сельскохозяйственного производства (применение ядохимикатов), транспортировка нефтепродуктов, захоронение опасных химических веществ на дне морей и океанов и продолжающиеся испытания ядерного оружия — все это способствует глобальному и постоянно увеличивающемуся загрязнению окружающей человека природной среды обитания.

В настоящее время в биосфере постоянно находится около одного миллиона различных химических соединений антропогенного происхождения, и число их непрерывно растет. В мире ежегодно синтезируется почти 250 000 новых химических веществ, многие из которых становятся потенциальными загрязнителями атмосферы, воды и почвы. Особенную тревогу вызывает загрязнение воздуха, без которого невозможна жизнь на Земле. По определению Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), загрязнение воздуха имеет место в тех случаях, когда загрязняющее вещество или несколько загрязняющих воздух веществ присутствуют в атмосфере в таком количестве и в течение такого времени, что они причиняют вред или могут способствовать причинению вреда людям, животным, растениям и имуществу или могут нанести не поддающийся учету ущерб здоровью и имуществу человека.

Главными источниками загрязнения атмосферы являются выбросы промышленных предприятий, а также процессы испарения и сжигания топлива (теплоэлектростанции, двигатели внутреннего сгорания и др.), лесные пожары. Загрязняющие воздух вещества в результате метеорологических процессов распространяются в атмосфере на значительные расстояния, что приводит к глобальному загрязнению воздуха нашей планеты. Сейчас уже нет принципиальной разницы в составе атмосферного воздуха сельских и промышленных регионов (разница лишь по количественному содержанию загрязнителей).

В этих условиях первостепенное значение приобретает проблема борьбы с загрязнением атмосферы, которая особенно остро стоит в промышленно развитых странах. Разумное использование природных ресурсов и охрана природы, создание государственных заповедников и национальных парков, увеличение количества зеленых насаждений, сокращение промышленных выбросов вредных химических веществ в атмосферу и развитие безотходной химической технологии — вот основные пути решения экологических проблем, целью которых в конечном итоге является благо всего человечества. Однако решение подобного комплекса задач по охране атмосферного воздуха и других объектов окружающей среды невозможно без создания эффективной системы контроля качества воздуха. Необходимость разработки исчерпывающих методов для определения различных токсичных веществ в атмосфере является общепризнанной.

Глобальное загрязнение атмосферы и мирового океана, а также важность и трудность задач по борьбе с этим загрязнением привели к необходимости широкого международного сотрудничества в области охраны окружающей среды. Существуют многочисленные международные программы, направленные на защиту основных компонентов окружающей среды от загрязнений, защиты животного мира и среды обитания. Под эгидой ООН, ВОЗ, ЮНЕСКО, ВМО (Всемирная метеорологическая организация) и других международных организаций большинство этих программ успешно претворяется в жизнь. Особенно успешно в деле охраны окружающей среды сотрудничают страны СЭВ. Плотно и активно развиваются контакты по борьбе с загрязнением атмосферы между странами — членами СЭВ и другими государствами мира, заинтересованными в радикальном решении данных проблем.

Важность осуществления мероприятий по контролю загрязнений воздуха, а также необходимость разработки действенных и надежных аналитических методик по определению содержания промышленных ядов в атмосфере и воздухе рабочей зоны привели к тому, что в 70-е годы резко повысился интерес химиков-аналитиков к этой проблеме, одной из наиболее сложных и трудных в аналитической химии.

Были разработаны экспрессные, чувствительные и селективные методики для определения в воздухе микропримесей токсичных органических веществ, неорганических газов и аэрозолей тяжелых металлов. В некоторых странах были утверждены стандартные методы (обязательные для внутринационального использования) контроля за содержанием главных загрязнителей атмосферного воздуха — оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, углеводородов, фотооксидантов и аэрозолей тяжелых металлов. Значительно возросло и число публикаций по методам анализа загрязнений воздуха. За последние 10 лет появилось более 20 монографий и около 30 000 статей по технике анализа, способам концентрирования микропримесей токсичных веществ из воздуха, приемам идентификации загрязнителей и корректным способам их определения.

Данная книга является еще одной попыткой систематического изложения материала по анализу загрязнений атмосферы и воздуха промышленных предприятий. На основе новейших публикаций (в книге цитирована литература за 1977—1982 гг.) показано современное состояние проблемы хроматографических, спектральных и электрохимических способов определения вредных химических веществ в воздухе. В книге не рассматриваются подробно чисто физические методы анализа примесей (например, исследование твердых частиц методом электронной микроскопии) и ядерно-физические методы (активационный анализ, рассеяние заряженных частиц, ЭПР и ЯМР), которые описаны в других изданиях [1—5].

ВОЗДУХ КАК ОБЪЕКТ АНАЛИЗА

АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Более 99,9% сухого атмосферного воздуха состоит из азота, кислорода и аргона и лишь около 0,1% приходится на долю диоксида углерода, криптона, неона, гелия, ксенона и водорода. Однако даже в чистом воздухе содержатся следовые количества (от 0,003 до 0,25 мг/м³) оксида углерода, озона, оксидов азота и аммиака, а также 0,5—1,5 мг/м³ водорода и метана. Присутствие небольших количеств этих газов в воздухе объясняется существованием свободного озона в верхних слоях атмосферы, а также процессами гниения и разложения (аммиак, метан, оксиды углерода и азота) или атмосферными явлениями (диоксид азота). Все другие соединения (твердые, жидкие и газообразные вещества, изменяющие естественный состав атмосферы), попадающие в воздух из различных источников (в основном антропогенного происхождения), классифицируются как загрязнители. К ним относят оксиды углерода, серы и азота, углеводороды, различные оксиданты, аэрозоли металлов, твердые частицы (пыль, сажа, органические аэрозоли) и радиоактивные вещества.

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Главный вклад в загрязнение воздушного бассейна вносит промышленность, особенно в местах ее концентрации. Основными источниками промышленных загрязнений воздуха являются тепловые электростанции (ТЭС), работающие на каменном угле и выбрасывающие в атмосферу сажу, золу и диоксид серы; металлургические заводы, выбросы которых содержат сажу, пыль, оксид железа и диоксид серы, а иногда и фториды; цементные заводы — источники огромного количества пыли. Крупные предприятия по производству продукции неорганической химии загрязняют атмосферу, в зависимости от технологического процесса, самыми различными по составу газами (диоксид серы, тетрафторид кремния, фтороводород, оксиды азота, хлор, озон). Заводы по производству целлюлозы, очистке нефти, отличаются выбросами в атмосферу дурнопахнущих газообразных отходов (одорантов). Предприятия нефтехимии (нефтеперегонные заводы, переработка нефти, органический синтез) служат источником поступления в воздух углеводородов и органических соединений других классов (амины, меркаптаны, сульфиды, альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, хлоруглеводороды и др.). Кроме

того, все промышленные предприятия располагают собственными отопительными и энергетическими системами, отходящие газы которых также загрязняют воздух [1].

Загрязнение атмосферного воздуха предприятиями химической промышленности обусловлено следующими причинами [2].

1. Неполный выход продукции (неполнота протекания реакции, потери конечного продукта и др.).

2. Выброс в атмосферу примесей и загрязнений при переработке сырья (фтористых соединений из природных фосфатов и руд; диоксида серы и сероводорода из природного газа, сырой нефти и каменного угля; мышьяка и селена из серного колчедана при производстве серной кислоты и т. д.).

3. Потери веществ, используемых в производственных процессах, например летучих органических растворителей, сероуглерода и сероводорода при изготовлении искусственного шелка и вискозы; оксидов азота при камерном и башенном способах производства серной кислоты; соединений фтора при производстве алюминия и др.

4. Попадание в воздухе пахучих веществ и продуктов окисления и деструкции в результате процессов термоокислительной деструкции, нагревания или сушки (производство продуктов питания, мыла, клея и изделий из дерева, окраска автомобилей, синтез и переработка полимерных материалов, производство растворителей и др.).

Весьма существенную роль в загрязнении воздуха крупных городов играют отработавшие газы автомобилей, а также процессы испарения топлива. Содержание вредных веществ в отработавших газах автомобилей в значительной степени зависит от условий эксплуатации двигателей. Двигатель, работающий на бензине, практически не оказывает какого-либо влияния на содержание в атмосферном воздухе диоксида углерода, но он является непосредственным источником загрязнения воздуха такими веществами, как оксид углерода (образуется в результате неполного сгорания бензина в цилиндре двигателя), газообразные углеводороды парафинового и олефинового ряда и неизменившиеся составные части топлива, высококипящие полициклические ароматические углеводороды и сажа, продукты неполного окисления топлива (например, альдегиды), галогенуглеводороды, тяжелые металлы (например, свинец в этилированном бензине) и оксиды азота, образованию которых способствуют процессы, происходящие при сгорании топлива. Выхлопные газы, содержащие реакционноспособные олефиновые углеводороды и оксиды азота, могут под действием солнечной радиации вступать в фотохимические реакции в атмосфере, приводящие к образованию токсичного смога, губительного для растений и конструкций материалов и вредного для живых организмов.

Стационарные источники промышленного происхождения (дымовые газы, отходящие газы плавильных печей металлургии-

ческого производства, установок каталитического крекинга, отходящие газы ТЭС и других энергетических комплексов) и извержение вулканов загрязняют атмосферу углеводородами. Значительно большее количество углеводородов и оксидов углерода выделяется в воздух в результате лесных пожаров.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

В зависимости от источника и механизма образования различают первичные и вторичные загрязнители воздуха. Первые представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или подвижных источников. Вторичные образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислород, озон, аммиак, вода) под действием ультрафиолетового излучения. Часто вторичные загрязнители, например вещества группы пероксиацетилнитратов (ПАН), гораздо токсичнее первичных загрязнителей воздуха. Большая часть присутствующих в воздухе твердых частиц и аэрозолей является вторичными загрязнителями.

С учетом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп [4]:

1) основные (критериальные) загрязнители атмосферы — оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твердые частицы и фотохимические оксиданты; 2) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ); 3) следы элементов (в основном металлы); 4) постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.); 5) пестициды; 6) абразивные твердые частицы (кварц, асбест и др.); 7) разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм, [нитрозамины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др.].

Все критериальные загрязнители относятся к первичным загрязнителям атмосферы. Оксиды азота образуются преимущественно при высокотемпературной фиксации азота и кислорода в силовых установках и двигателях внутреннего сгорания. Оксид азота образуется при электрических разрядах в атмосфере и присутствует в отработавших газах автомобилей. Ежегодно в атмосферу поступает около $5 \cdot 10^7$ т оксидов азота, из них 53% из антропогенных источников. В конечном итоге оксиды азота превращаются в атмосфере в нитраты.

Диоксид серы образуется при сгорании топлива с высоким содержанием серы (каменный уголь, нефть). Источниками эмиссии этого токсичного газа являются стационарные источники горения, например ТЭС (85—95%), промышленные объекты [производство рафинированной нефти, удобрений, серной кислоты и нефтехимических продуктов (5—10%)], двигатели внут-

ренного сгорания (2—7%). Диоксид серы относят к главным и наиболее важным загрязнителям воздуха, опасным для животных и растений и участвующим в образовании фотохимического смога. Общая эмиссия диоксида серы в атмосферу составляет $8 \cdot 10^7$ т в год, т. е. значительно превосходит поступление в атмосферу большинства других токсичных химических веществ, и постоянно возрастает пропорционально росту потребления энергии [1].

Оксид углерода — наиболее опасный и чрезвычайно распространенный из газообразных загрязнителей воздуха, токсичность которого обусловлена реакцией с гемоглобином крови. Образование СО происходит при неполном сгорании различного топлива. Естественным источником СО являются лесные пожары и фотохимическое превращение органических соединений в атмосфере. Около 25% СО антропогенного происхождения. Значительное количество (в США почти 40% всех загрязнений атмосферы) оксида углерода поступает в атмосферу городов и промышленных регионов с отработавшими газами автотранспорта. Средняя концентрация СО в атмосфере (около $10^{-5}\%$) значительно увеличивается (до $3 \cdot 10^{-3}\%$) в районах автострад и в городах в часы пик [3].

Предполагается, что в будущем снизится загрязнение воздуха от стационарных источников такими токсичными веществами, как пыль и оксиды серы, углерода и азота. Однако большую опасность будут представлять газы и пары органических веществ и тяжелые металлы (свинец, кадмий, бериллий и др.).

Концентрация углеводородов, выделяющихся в воздух из природных источников, немногим более 1 мг/м^3 . Ежегодная эмиссия углеводородов составляет $3 \cdot 10^8$ т в год, причем 50% этого количества обусловлено работой транспорта, около 15% составляет выделение углеводородов при сгорании жидкого топлива в жилых районах и ТЭС, а 26% приходится на сгорание угля, мусора (в среднем на планете приходится уничтожать около 1 м^3 отходов в год на человека) и испарение топлива и растворителей. В «усредненном» автомобильном выхлопе содержится около 400 мг/м^3 парафиновых, 120 мг/м^3 ацетиленовых, 200 мг/м^3 ароматических и 300 мг/м^3 олефиновых углеводородов [1].

Содержащиеся в атмосфере твердые частицы представляют собой пыль, песок, золу, сажу, вулканическую пыль и аэрозоли органической (высокомолекулярные соединения) и неорганической природы. Часто токсичность твердых частиц обусловлена адсорбцией на их поверхности таких опасных соединений, как ПАУ или нитрозамины.

Фотооксиданты образуются в атмосфере при взаимодействии реакционноспособных углеводородов и оксидов азота под действием УФ-радиации. В конечном итоге образуются высокотоксичные вещества: пероксиацетилнитрат, пероксибензоилнитрат и др.). Уже при концентрации $0,2 \text{ мг/м}^3$ эти соединения облада-

ют резким лакриматорным действием, повреждают растения и разрушают резину. Еще более токсичны пероксибутил- и пероксипропилнитраты. Соединения этой группы нестойки, особенно при повышенной температуре, и разлагаются с образованием более простых продуктов, например метилнитратов и диоксида углерода [3]. Оксиданты загрязняют воздушный бассейн большинства крупных городов мира, поскольку их образование связано с развитием промышленности и автотранспорта.

Следующая группа загрязнителей — полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — могут быть как первичными, так и вторичными загрязнителями атмосферы и обычно адсорбируются на твердых частицах. Многие из ПАУ отличаются выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием и представляют серьезную угрозу для человека. Основным источником эмиссии ПАУ являются ТЭС, работающие на нефти или каменном угле, а также предприятия нефтехимической промышленности и автотранспорта. Из нескольких миллионов известных в настоящее время химических соединений лишь около 6000 были проверены на канцерогенную активность. В настоящее время установлено, что 1500 химических соединений, являющихся потенциальными загрязнителями атмосферы, обладают выраженными канцерогенными свойствами (ПАУ, нитрозамины, галогенуглеводороды и др.). Содержание ПАУ и других канцерогенных веществ, попадающих в атмосферу с выбросами промышленных предприятий, составляет в крупных промышленных центрах около 80% от общего загрязнения окружающей среды.

Следовые количества химических элементов представлены в атмосфере такими высокотоксичными загрязнителями, как мышьяк, бериллий, кадмий, свинец, магний и хром. Они обычно присутствуют в воздухе в виде неорганических солей, адсорбированных на твердых частицах. Около 60 металлов идентифицировано в продуктах сгорания угля. В дымовых газах ТЭС обнаружены ртуть, мышьяк, барий, бериллий, висмут, бром, кадмий, хлор, кобальт, медь, железо, фтор, свинец, марганец, сурьма, молибден, никель, селен, теллур, таллий, олово, титан, уран, ванадий, цинк и цирконий. Для большинства перечисленных элементов их выброс в атмосферу с дымовыми газами ТЭС составляет $\frac{3}{4}$ от абсолютного уровня загрязнения воздуха всеми источниками эмиссии этих элементов. При этом максимальное количество загрязнителей попадает в атмосферу при сжигании угля. Но долю этого источника приходится более 95% твердых частиц, 85% оксидов серы, 70% оксидов азота и более 90% следов элементов от общего количества выбросов для всех ТЭС, работающих на угле, нефти и газе.

Помимо продуктов сжигания нефти, свинец выделяется в воздух при извержении вулканов, с отработавшими газами автомобилей и в результате различных производственных процессов [15]. Ежегодно в воздушный бассейн в виде галогенидов попадает около $2 \cdot 10^5$ т свинца, а ежегодный прирост содержа-

ния ртути в окружающей среде промышленно развитых стран составляет 5%. Металлическая ртуть и свинец, а также их металлоорганические соединения очень токсичны. Ртуть поступает в атмосферу при извержении вулканов и с выбросами химической, электронной и приборостроительной промышленности. Особенно токсичны и опасны для человека галогенсодержащие металлоорганические соединения ртути, которые образуются из металлической ртути и ее неорганических солей под действием микроорганизмов. При сгорании различного топлива только в атмосферу ФРГ ежегодно попадает 40 т ртути, которая оседает на поверхности почвы и водоемов.

Скапливаясь в атмосфере, загрязнители взаимодействуют друг с другом, гидролизуются и окисляются под действием влаги и кислорода воздуха, а также изменяют свой состав под воздействием радиации. Вследствие этого продолжительность пребывания токсичных примесей в атмосфере тесно связана с их химическими свойствами. Для диоксида серы этот период составляет 4 дня, сероводорода — два, оксида азота — пять, аммиака — семь дней, а CO и CH_4 в силу своей инертности сохраняются неизменными в течение трех лет [5].

Велика продолжительность пребывания в воздухе малоактивных соединений следующей группы токсичности — постоянных газов (фреоны и диоксид углерода). Сжигание большого количества топлива, а также лесные пожары являются постоянным источником увеличения содержания CO_2 в атмосфере. Только в США ежегодно при сгорании ископаемого топлива выделяется в воздух $2 \cdot 10^9$ т диоксида углерода. Основным источником эмиссии фреонов (фторхлорметанов) являются рефрижераторные установки. Аккумулируясь в стратосфере, постоянные газы в результате цепных реакций разрушают слой озона, который защищает расположенные ниже слои атмосферы от солнечного излучения высокой энергии. В результате этого CO_2 , хотя и не является токсичным в обычном смысле этого слова, по мнению некоторых ученых, является причиной глобального изменения температуры атмосферы Земли, что приводит к изменению климата нашей планеты вследствие «тепличного» эффекта.

Из пестицидов, которые обычно распыляют с самолетов, особенно токсичны фосфорорганические пестициды, при фотолизе которых в атмосфере образуются продукты еще более токсичные, чем исходные соединения.

Так называемые «абразивные» частицы, к которым относятся диоксид кремния и асбесты, при респираторном проникновении в организм человека вызывают серьезные заболевания (например, силикозы). Загрязнения последнего класса, из которых наиболее важны сульфаты, нитраты и нитрозамины, являются продуктами реакций первичных загрязнителей атмосферы. Например, обладающие выраженной канцерогенной активностью нитроамины, найденные, в частности, и в табачном

Таблица 1.1. Концентрации загрязнителей атмосферы [4]

Токсичные примеси	Источники эмиссии	Концентрация в городах, мг/м ³	Концентрация в сельских районах, мг/м ³
Оксид углерода	Автомобильные выхлопы	5,0	0,1
Диоксид серы	Сжигание нефти	0,2	0,002
Оксид азота	Горение (окисление)	0,2	0,002
Диоксид азота	То же	0,1	0,001
Озон	Атмосферные фотохимические реакции	0,3	0,01
Метан	Природный газ. Процессы гниения	3,0	1,4
Этилен	Автомобильные выхлопы	0,05	0,001
Ацетилен	То же	0,07	0,001
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	Атмосферное фотоокисление олефинов	0,03	0,001
Олефины (C ₃ —C ₆)	Автомобильные выхлопы	0,02	0,001
Сумма углеводородов (кроме метана)	То же	2,0	0,005
Аммиак	Гниение	0,010	0,010
Сероводород	То же	0,004	0,002
Формальдегид	Неполное сгорание	0,05	0,001

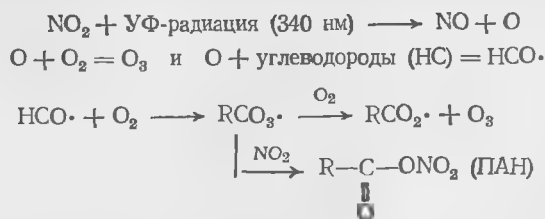
дыме, образуются в атмосфере при взаимодействии аминов с оксидами азота. К потенциальным канцерогенам относят и такие широко распространенные загрязнители воздуха, как полихлорбифенилы, которые обычно добавляют к пестицидам для усиления действия ядохимикатов. Источники эмиссии некоторых важных загрязнителей атмосферы и их концентрации в промышленности и сельских регионах приведены в табл. 1.1.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ

Попадая в атмосферу, большинство токсичных химических соединений претерпевает серьезные изменения под действием УФ-радиации, влаги, озона и кислорода воздуха. Продукты этих реакций, а также исходные соединения (первичные загрязнители) взаимодействуют между собой, образуя иногда еще более токсичные и опасные соединения (вторичные загрязнители).

Наиболее типичные трансформации загрязнителей, типы превращений и механизм взаимодействия химических соединений в атмосфере подробно описаны в монографии [5]. В этой работе систематизированы практически все типы химических и фотохимических атмосферных реакций неорганических газов и токсичных органических соединений. Примером превращений загрязнителей с образованием еще более токсичных веществ может служить взаимодействие оксидов азота с олефинами, алкилбензолами и альдегидами под влиянием УФ-радиации, при-

водящее к образованию в атмосфере токсичных веществ группы ПАН:



Эта чрезвычайно важная фотохимическая реакция, в которую особенно легко вступают реакционноспособные олефины (этилен, 2-метил-бутен-2, *цис*-бутен-2 и др.), приводит к возникновению токсичных фотооксидантов — родоначальников смога, вредного для здоровья человека и повреждающего растительность.

Фотохимические реакции не являются единственными реакциями в атмосфере. Там происходят многочисленные превращения с участием десятков тысяч химических соединений, течение которых ускоряется радиацией (солнечная радиация, космическое излучение, радиоактивное излучение), а также каталитическими свойствами присутствующих в воздухе твердых частиц и следов тяжелых металлов. Значительные изменения претерпевают попадающие в воздух диоксид серы и сероводород, галогены и межгалогенные соединения, оксиды азота и аммиак, альдегиды и амины, сульфиды и меркаптаны, митросоединения и олефины, полиядерные ароматические углеводороды и пестициды. Иногда эти реакции могут служить причиной не только качественных, но и количественных изменений в глобальном составе атмосферы планеты, приводящих к изменению климата на Земле. Аккумулируясь в верхних слоях атмосферы, фторхлоруглеводороды фотолитически разлагаются с образованием оксидов хлора, которые взаимодействуют с озоном, уменьшая его концентрацию в стратосфере [5]. Аналогичный эффект наблюдается и при реакциях озона с оксидами серы, оксидами азота и углеводородами. В результате разложения вносимых в почву азотных удобрений происходит эмиссия в атмосферу оксида азота NO, который взаимодействует с атмосферным озоном, превращая его в кислород. Все эти реакции уменьшают содержание озона в слоях атмосферы на высоте 20—40 км, которые защищают приземный слой атмосферы от солнечной радиации высокой энергии. Подобные превращения приводят к глобальным изменениям климата планеты.

Взаимосвязь первичных и вторичных загрязнителей атмосферы и производимые ими эффекты (влияние на здоровье человека, повреждение растений и конструкционных материалов, изменение метеорологической обстановки и др.) наглядно иллюстрируются схемой на рис. 1.1.

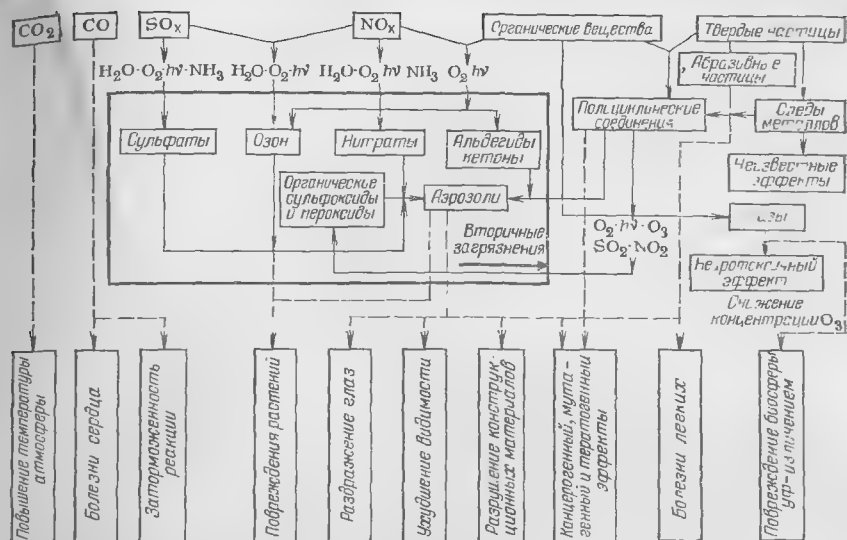


Рис. 1.1. Взаимодействие загрязнителей атмосферы и их воздействие на окружающую среду [4].

Нельзя не упомянуть и о радиоактивном загрязнении атмосферного воздуха, которое оказывает чрезвычайно губительное действие на большинство живых организмов и растений Земли и в значительной мере влияет на состав и атмосферные реакции нерадиоактивных загрязнителей воздуха. Воздействие излучений различного вида — от космической и ядерной радиации до излучений оптических частот — приводит к образованию в атмосфере возбужденных молекул и ионов. Последующие химические реакции этих активных частиц приводят к образованию в воздушной среде новых химических веществ, реагирующих между собой и с естественными загрязнителями атмосферы с образованием новых, часто весьма токсичных соединений. Кроме того, процессы, происходящие в атмосфере под действием радиации, оказывают сильное влияние на изменение метеорологических факторов, протекание процессов, связанных с атмосферным электричеством, распространением радиоволн и другие геофизические и метеорологические явления.

СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Атмосферные процессы превращения и взаимодействия загрязнителей, а также процессы разбавления, осаждения, адсорбции и абсорбции не предотвращают накопления в земной атмосфере токсичных химических веществ, влияние которых распространяется на большие территории [3]. Это вызывает необходимость тщательного и действенного контроля степени загряз-

нения воздуха с целью сохранения чистоты атмосферы. Степень загрязнения атмосферного воздуха сильно колеблется во времени и пространстве, причем эти колебания связаны с особенностями источников эмиссии загрязнителей (тип источника, природа и свойства загрязняющих воздух веществ, объем выброса) и с влиянием метеорологических и топографических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, атмосферное давление, влажность воздуха, рельеф местности и расстояние до источника загрязнения).

Необходимость унификации единиц для характеристики степени загрязнения атмосферного воздуха стала особенно очевидной в начале 70-х годов, когда в соответствии с программами ООН и других международных и национальных организаций по охране окружающей среды начали интенсивно разрабатывать методы контроля воздушных загрязнений и стандарты качества атмосферного воздуха. По рекомендации ВОЗ и ВМО (Всемирная метеорологическая организация) для выражения степени загрязнения атмосферного воздуха как унифицированные единицы приняты мкг/м^3 или мг/м^3 [3].

Для борьбы с загрязнением атмосферного воздуха необходимы стандарты качества воздуха (в нашей стране — предельно допустимые концентрации ПДК), на базе которых осуществляются все мероприятия по сохранению чистоты окружающей среды. Наличие стандартов качества воздуха позволяет направлять усилия по оздоровлению атмосферного воздуха более рационально, т. е. на мероприятия в тех регионах, где уровень загрязнений воздуха превышает ПДК. В 1951 г. в СССР впервые в мире были установлены национальные стандарты в виде ПДК для наиболее часто встречающихся атмосферных загрязнений. Сейчас в нашей стране нормировано содержание в атмосферном воздухе населенных пунктов более 160 токсичных химических соединений [6, 7].

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Прогресс в промышленном производстве и расширение использования природных ресурсов (нефть, уголь, газ, руды и минералы) существенно отразились на составе промышленных выбросов и на качественно новом загрязнении воздуха производственных помещений. В настоящее время в промышленности используют почти все химические элементы, имеющиеся на земном шаре, интенсивно развиваются производства органического (нефтехимического) синтеза, создаются новые отрасли химической и перерабатывающей промышленности. Синтез и переработка полимерных материалов, производство металлоорганических соединений, синтетического каучука и резины, эпоксидных, полиуретановых, фенолоформальдегидных смол, синтетического волокна (капрон, лавсан, полифен, терилен и др.), высокомо-

лекулярных аминосоединений, антиоксидантов, теплоносителей, смазочно-охлаждающих жидкостей, технологических смазок, новых видов топлива, производство растворителей и другие процессы основной химии и нефтехимических производств, а также текстильная, пищевая, металлургическая промышленность, машиностроение, производство удобрений и ядохимикатов и др. приводят к значительному загрязнению воздуха рабочей зоны токсичными летучими органическими соединениями и неорганическими газами [8].

Степень загрязнения воздуха производственных помещений зависит от типа производства и отрасли промышленности (цех завода, шахта, рудник и т. п.), особенностей технологического процесса, оборудования и планировки помещения, системы вентиляции и свойств используемого сырья. Качественный состав воздуха рабочей зоны, особенно при высокотемпературных технологических процессах переработки полимеров, не менее сложен, чем композиции загрязнителей атмосферы, а количества токсичных химических соединений, попадающих в зону дыхания работающего, примерно на порядок (а часто и значительно больше) превосходят концентрации загрязнителей атмосферы.

Хотя микропримеси промышленных ядов не подвергаются действию ультрафиолетовой радиации солнца, они могут разлагаться во влажном воздухе и взаимодействовать между собой. Реакции гидролиза особенно характерны для неорганических гидридов, металл- и элементоорганических соединений, а продукты этих превращений часто токсичнее, чем исходные соединения (например, фтороводород или фосфин). При некоторых процессах неорганического синтеза воздух рабочей зоны загрязняется реакционноспособными неорганическими газами (хлор, диоксид хлора, озон, оксиды азота и др.), взаимодействие которых служит причиной образования токсичного хлорида нитрозила [30]. Так же как и в атмосфере, в воздухе производственных помещений могут находиться твердые частицы (пыль, сажа), аэрозоли металлов (металлургическое производство) и высокомолекулярных органических соединений, образующиеся при конденсации в воздухе паров летучих веществ при высокотемпературных технологических процессах.

В СССР установлены ПДК в воздухе рабочей зоны более чем для 800 различных химических веществ [6], и число это непрерывно растет. Всего в нашей стране нормировано содержание в воздухе, воде и почве более 1200 токсичных соединений, в том числе пестицидов и аэрозолей фиброгенного действия [7]. Наиболее часто встречающимися загрязнениями воздуха рабочей зоны промышленных предприятий, характерными для многих технологических процессов, являются оксид углерода, пыль и пары растворителей (углеводороды, кислород- и хлорсодержащие органические соединения).

Радикальным решением проблемы загрязнения воздуха производственных помещений являются поиски и создание безот-

ходной («чистой») химической технологии. В связи с этим в США предполагается ввести более жесткие стандарты на выбросы в атмосферу твердых частиц, оксидов серы и азота, летучих органических соединений, сульфатов и канцерогенных веществ. В нашей стране наряду с поисками аналогичных технологических решений осуществляется еще и постоянный санитарный контроль за соблюдением ПДК токсичных веществ в воздухе рабочей зоны и атмосфере и предельно допустимых выбросов промышленных предприятий, проводимый химиками санитарно-эпидемиологических станций (СЭС) и санитарно-гигиенических лабораторий промышленных предприятий.

ОСОБЕННОСТИ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВОЗДУХА

Анализ загрязнений воздуха относится к наиболее трудным задачам аналитической химии, поскольку в одной пробе одновременно могут находиться сотни токсичных примесей органических и неорганических соединений различных классов. Концентрации токсичных веществ, попадающих из различных источников в атмосферу и воздух рабочей зоны, находятся на уровне следовых количеств или микропримесей, т. е. в интервале 10^{-4} — $10^{-7}\%$ и ниже. Кроме того, воздух представляет собой неустойчивую систему с постоянно изменяющимся составом (наличие влаги, кислорода, фотохимические реакции, изменение метеорологических условий).

Трудности при анализе подобных систем встречаются практически в каждой аналитической операции, начиная с отбора пробы и кончая детектированием примесей. От химика-аналитика требуется большое искусство, чтобы получить представительную и хорошо воспроизводимую пробу, сконцентрировать анализируемые примеси (степень извлечения из воздуха должна быть не менее 75%), затем практически полностью извлечь их из ловушки и сохранить без изменения при транспортировке пробы. Не менее трудным является селективное и достоверное определение целевых (обычно наиболее токсичных) компонентов исследуемого воздуха в присутствии десятков и сотен мешающих анализу сопутствующих примесей. Очень остро стоит проблема идентификации микропримесей в сложных композициях загрязнителей, абсолютное решение которой возможно в полной мере пока еще лишь с помощью хромато-масс-спектрального анализа (ГХМС).

Необходимость корректного определения очень низких концентраций загрязнителей (иногда на уровне 10^{-7} — $10^{-8}\%$) требует применения высокочувствительных детекторов даже после предварительного обогащения пробы. Иногда аналитику приходится иметь дело с 10^{-10} — 10^{-12} г вещества, что находится на уровне предельных возможностей наиболее чувствительных аналитических систем (например, детектора по захвату электронов). Идеальным методом анализа примесей в загрязненном

воздухе является такое аналитическое определение, которое сочетает высокую разрешающую способность с высокочувствительным детектированием примесей. Такие методы существуют для анализа углеводов (газовая хроматография) или металлов (атомно-абсорбционный анализ) [9].

Одной из главных задач анализа загрязнений воздуха является получение информации о качественном и количественном составе анализируемого воздуха, необходимой для прогнозирования степени загрязнения воздуха и выполнения мероприятий по охране окружающей среды, а также гигиенических и токсикологических исследований. В задачу химика-аналитика входит также разработка стандартных (унифицированных) методов анализа главных загрязнителей атмосферы и промышленного воздуха, анализ источников загрязнения, исследование химических (фотохимических) реакций загрязнителей и путей их перемещения в атмосфере.

Для выполнения этих задач химии используют современные физико-химические методы анализа вещества и в первую очередь хроматографические и спектральные методы в сочетании с предварительным концентрированием микропримесей. Санитарно-химическому контролю воздушной среды предприятий химической промышленности и атмосферы населенных мест посвящены монографии [10, 11]. В монографии [11] приводятся спектрофотометрические, полярографические и газохроматографические методики анализа наиболее распространенных загрязнителей воздуха промышленных регионов. Подробный обзор современного состояния методов анализа загрязнений воздуха (методы калибровки аналитических приборов, техника анализа токсичных примесей твердых частиц, неорганических газов, органических соединений и аэрозолей металлов) опубликован американскими исследователями [12]. Стандартные методы определения в атмосфере газообразных веществ (озон, диоксиды серы и азота, оксид углерода и пары органических соединений) с помощью современной аналитической техники (пламенная фотометрия, флуоресценция и спектрофотометрия) приведены в обзоре [13] и справочнике [7].

Наиболее часто для анализа загрязнений воздуха используют метод газовой хроматографии, жидкостной хроматографии высокого давления, атомно-абсорбционную спектроскопию, полярографию, колориметрию и потенциометрию и ионселективными электродами (без учета таких дорогостоящих методов анализа примесей, как хромато-масс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс и др.) [9].

В настоящее время методы определения в воздухе низких концентраций токсичных химических соединений разработаны примерно для 400 веществ, нормированных в нашей стране и в США.

Аналитическая техника значительно изменилась за последние 20 лет. С развитием более чувствительных и селективных

инструментальных методов аналитик получил возможность детектировать и идентифицировать следовые количества вещества и получать достоверные сведения о составе сложнейших композиций загрязняющих воздух веществ, содержащих сотни индивидуальных компонентов. Это привело к необходимости более точной классификации токсичных веществ, изучения долгосрочных эффектов (отдаленных последствий) действия химических соединений при экспозициях на низком уровне, т. е. при их концентрации значительно ниже ПДК. Разработка новой методологии анализа загрязнений воздуха является динамическим процессом, однако необходима тщательная проверка новых методов, особенно при определении соединений высокой токсичности, представляющих серьезную угрозу здоровью людей.

Газовая хроматография — идеальный метод исследования микропримесей летучих органических соединений [14, 15]. В развитие и успешное использование этого метода анализа примесей существенный вклад внесли советские ученые [16]: А. А. Жуховицкий (концентрирование микропримесей), В. Г. Березкин (газохроматографический анализ примесей), Н. И. Сакодынский (исследования по использованию пористых полимерных сорбентов для анализа примесей органических соединений), М. С. Вигдергауз (развитие способов газохроматографической идентификации примесей органических веществ) и др.

С конца 70-х годов началось интенсивное развитие методов высокoeffективной жидкостной хроматографии высокого давления, позволяющей анализировать воздух, загрязненный примесями высококипящих токсичных органических соединений (ПАУ, пестициды, ПХБ и др.). Примерно в это же время для анализа загрязнений воздуха начали применять различные варианты ионообменной (ионной) жидкостной хроматографии. С помощью ионной хроматографии удалось решить ряд аналитических задач, недоступных газовой хроматографии. В настоящее время этот метод анализа успешно используют для определения реакционноспособных органических и неорганических соединений, микропримеси которых с трудом поддаются определению с помощью других методов анализа примесей: редкоземельных элементов, изотопов, антибиотиков, формальдегида и ацетальдегида, алифатических аминов и фторсодержащих неорганических веществ [9].

Продолжается развитие и совершенствование спектральных методов анализа (спектроскопия в видимой, УФ- и ИК-областях спектра, люминесцентный анализ), традиционно используемых для определения примесей токсичных соединений в воздухе [1, 5, 7, 9, 10]. Кроме того, в последнее десятилетие для анализа примесей органических и особенно неорганических соединений (металлы, металлоорганические соединения) в аналитической химии загрязнений воздуха начали широко использовать атомно-абсорбционную спектроскопию и ее сочетание с хроматографическими способами разделения токсичных химических

соединений, а также ядерно-физические методы исследования вещества, микроволновую и ОЖЕ-электронную спектроскопию, лазерные методы. Особенно ценные сведения о составе анализируемой пробы загрязнений воздуха дает комбинация хроматографических и спектральных методов анализа примесей, например газовой хроматографии и масс-спектрального анализа, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии, сочетание предварительного хроматографического разделения исследуемых веществ с последующим анализом примесей методами ЯМР, ЭПР, с помощью атомной абсорбции или пламенной фотометрии.

Применяемые для анализа примесей в воздухе электрохимические методы (полярография, кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия) постоянно совершенствуются: модернизируются аппаратура и техника анализа токсичных веществ. Использование потенциометрии с ионселективными электродами позволило разработать корректные методы определения в воздухе микропримесей реакционноспособных и неустойчивых соединений (например, неорганических фторидов), определение которых другими физико-химическими методами анализа встречает серьезные трудности.

Совершенствование аналитических методик определения вредных веществ в атмосфере и в воздухе производственных помещений позволило создать надежные методы контроля качества воздуха, необходимые для решения одной из важнейших задач современности — защита от загрязнений окружающей природной среды.

Глава II

ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Отбор пробы — важнейшая часть аналитической процедуры определения примесей токсичных соединений в загрязненном воздухе. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его выполнения [2].

В последние годы пробоотбору и концентрированию микропримесей из атмосферы и воздуха рабочей зоны уделяется особенно много внимания. Этой проблеме посвящены обзоры [9, 17—21], в которых подробно разбираются достоинства и недостатки современных методов извлечения загрязнителей из воздуха и обсуждаются перспективы развития методов эффективного и селективного концентрирования примесей токсичных веществ.

В данной книге не рассматриваются подробно выбор места (точек) пробоотбора, его периодичность и принципы организации мониторинга (непрерывного анализа) воздушных загрязнений. Все это описано в недавно опубликованных монографиях [1, 3].

Главными моментами пробоотбора являются 1) получение представительной пробы (газы, пары, аэрозоли и твердые частицы), отражающей реальный состав анализируемого воздуха, и 2) накопление в ловушке-концентраторе достаточного для аналитического определения количества вещества. Для определения максимальных разовых концентраций загрязнителей, интересующих специалистов промышленной и коммунальной гигиены, вполне достаточным является пробоотбор в течение 30 мин (а иногда и более кратковременный) в соответствии с принятым ГОСТом для воздуха рабочей зоны [22, 23] и гигиеническими требованиями для атмосферного воздуха [3]. Однако в настоящее время все большее значение придается усредненным результатам анализа воздуха, полученным за определенный промежуток времени (например, за рабочую смену 4—8 ч). Такие определения часто включают в систему мониторинга с помощью непрерывно действующих анализаторов воздуха (для атмосферы и воздуха производственных помещений) или с помощью миниатюрных аспирационных устройств с сорбентом, закрепленных на груди работающего. В последнем случае результаты анализов могут быть получены непосредственно (линейно-колористический метод) или в лаборатории после рабочей смены, где с помощью хроматографических или спектральных методов анализируют примеси, извлеченные из использованного сорбента.

Широкое распространение этих способов пробоотбора [9, 19, 20] и увеличение времени аспирирования воздуха через сорбент от 10—30 мин до нескольких часов привело в последнее время к необходимости пересмотра существовавших прежде требований к пробоотборным системам. Длительность пробоотборной процедуры увеличивает число и значимость таких факторов, как температура и влажность анализируемого воздуха, скорость аспирирования, наличие мешающих анализу примесей и т. п.

Существующие способы улавливания различных вредных веществ из воздуха сводятся к отбору загрязненного воздуха в контейнеры, абсорбции загрязняющих воздух примесей растворителем, вымораживанию примесей и поглощению их в трубках с сорбентом, а также концентрированию на фильтрах твердых частиц и жидких аэрозолей.

ОТБОР ПРОБ В КОНТЕЙНЕРЫ

Отбор проб в контейнеры* из различных материалов (стекло, металл, пластмассы) используют в практике анализа воздуха сравнительно редко (газовая хроматография, некоторые

* Разновидностью контейнеров можно считать зеркальные (многоходовые) кюветы ИК-спектрофотометров, чувствительность определения в которых повышается за счет многократного прохождения луча через анализируемую среду.

спектральные методы), поскольку при этом отсутствует обогащение пробы. Кроме того, этот способ отбора пробы (стеклянные пипетки, стальные сосуды, полимерные мешки) применяют обычно лишь для очень летучих веществ или таких соединений, которые слабо сорбируются даже на активном угле. К ним относят оксид и диоксид углерода, гексафторид серы, фторид сульфурила, метилацетилен, смесь метилацетилена и пропандиена и некоторые другие вещества.

При отборе в контейнеры (например, в стеклянную пипетку вместимостью 1—2 л) анализируемый воздух со скоростью 0,2—0,5 л/мин пропускают через сосуд, причем кратность обмена воздуха должна быть не ниже 6—10. Иногда воздух засасывают в предварительно эвакуированную пипетку, но следует принимать меры предосторожности на случай возможного разрушения контейнера под действием вакуума, например, оборачивать пипетку тканью.

При хранении проб воздуха в контейнерах даже в течение непродолжительного времени следует учитывать возможность химических реакций, в которых помимо содержащихся в пробе веществ могут принимать участие водяной пар и кислород воздуха. В результате этого из оксидов азота может образоваться азотная кислота, а из диоксида серы — серная кислота. Сероводород может окислиться, а органические соединения имеют склонность к разложению или полимеризации, особенно под действием прямого солнечного света, которого следует избегать [2]. Возможно также изменение состава пробы при хранении за счет адсорбции примесей на стенках контейнера. В случае реакционноспособных веществ эти потери могут достигать 40%.

Отобранные в контейнеры пробы анализируют чаще всего методом газовой хроматографии, причем на анализ берут аликвотную часть пробы (1—10 мл) с помощью газового шприца. Такой пробы часто вполне достаточно для определения концентраций загрязнителей, интересующих промышленную гигиену. При необходимости выполнения колориметрического определения (для обнаружения концентрации 10⁻⁴% требуется проба 1—2 л) реакцию можно проводить в самом контейнере.

Процесс абсорбции примесей в контейнере можно ускорить путем добавления к реагенту инертного пенообразующего вещества, например арилалкилсульфоната [2], и последующего встряхивания.

Иногда эвакуированную стеклянную ампулу вместимостью 50—100 мл после заполнения анализируемым воздухом (анализ летучих веществ в лакокрасочной промышленности) присоединяют прямо к хроматографу с криогенной ловушкой, куда проба вытесняется током газа-носителя. После такого концентрирования проба при нагревании ловушки выдувается в хроматографическую колонку и ее анализируют с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД) [24]. Для улучшения сохранности пробы стеклянные ампулы до определения можно

хранить в запаянном виде. Для уменьшения потерь вещества пробы за счет адсорбции на стенках стальных и стеклянных сосудов их обрабатывают парами анализируемых веществ. В случае бензола эти потери могут быть сокращены на 50%. Рекомендуются для определения очень низких концентраций фреонов в атмосфере пробоотборники в виде цилиндров из нержавеющей стали массой 1—2 кг. Такие сосуды рассчитаны на длительное хранение пробы при концентрации хлорфторуглеродов 10^{-7} — $10^{-8}\%$. Для уменьшения адсорбции анализируемых примесей стенками ампулы из стекла пирекс ее промывают водой, выдерживают 1 ч при 500°C , промывают 0,3 М раствором КОН, кипятят в воде и сушат 8 ч при 120°C [24].

В настоящее время (главным образом в США) все большее применение для отбора проб воздуха находят контейнеры, представляющие собой мешки вместимостью 1—100 л из полимерной пленки, снабженные специальным вентилем или ниппелем для их заполнения [25]. Мешки отличаются малой массой и высокой прочностью, из них можно отобрать любое количество воздуха путем легкого надавливания [2]. Материал контейнера должен быть по возможности инертным к анализируемым веществам, особенно при анализе реакционноспособных соединений. Чаще других используют мешки из тефлона [25, 26] (хранение легких углеводородов, аммиака, винилхлорида и винилацетата) при анализе методом газовой хроматографии и ИК-спектроскопии, мешки из полиэтилена или лавсана (определение хлора) [27], полимерной пленки Тедлар (анализ пахучих веществ лакокрасочных покрытий автомобилей) и из других полимеров (определение бензола, ацетона, трихлорэтилена и др.) [2, 28].

Наиболее надежными считаются мешки из полимерной пленки Милар (полиэфирная пленка), которые используют для хранения проб легких углеводородов, диоксидов серы и азота, а также чрезвычайно реакционноспособного озона [2, 29]. Последние соединения сохраняются без изменения в темноте несколько часов, а микропримеси фосфина сохранялись в мешке из полиэфирной пленки вместимостью 5 л в течение 1 месяца. Мешки из пластика хорошо сохраняют пробы воздуха, содержащие примеси одорантов различной природы (сероводород, аммиак, амины, меркаптаны, индол, скатол и др.) [30]. Пробы воздуха с оксидом углерода и неметановыми углеводородами при хранении остаются неизменными 100 ч в мешках из пленки Тедлар, полиамидной или алюминированной полиэфирной пленки [28]. Лучшим материалом для такой тары считается многослойный пластик, например, из полиэтилена, нейлона и поливинилхлорида или алюминированный многослойный пластик [28]. В таких емкостях почти отсутствует адсорбция примесей на стенках, а степень разложения сохраняющихся в мешках проб в среднем за сутки не превышает 1% [26]. В лавсановом мешке хлор и винилхлорид сохраняются несколько суток

[27], а микропримеси гексафторида серы в мешке из многослойного пластика остаются без изменения более недели. Полиэтиленовая и полипропиленовая пленки недостаточно устойчивы к воздействию оксидов серы и азота, которые следует хранить лишь в мешках из пленки Милар [29]. Хорошо сохраняется после отбора проба микропримесей винилхлорида в полиэтиленовых мешках.

Температура пробы и содержание в ней паров воды должны как можно дальше отстоять от точки росы, чтобы избежать конденсации влаги на стенках мешка и обусловленной этим потери химически активных веществ. Перед заполнением полимерных мешков их рекомендуется выдержать в атмосфере анализируемых примесей (например, оксидов серы и азота), концентрация которых должна быть примерно на порядок выше ожидаемой концентрации этих веществ в пробе воздуха [2].

АБСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ

Поглощение примесей вредных веществ в растворе относят к одному из наиболее часто применяемых способов пробоотбора при анализе загрязнений воздуха [9, 11]. Достоинства метода заключаются в возможности одновременного концентрирования примесей, в широком диапазоне анализируемых веществ (кроме аэрозолей и твердых частиц) и высокой селективности определения, которая определяется выбором соответствующего растворителя. Кроме того, при абсорбции упрощается предварительная обработка пробы, которую обычно анализируют в виде жидкости независимо от выбранного метода анализа (колориметрия, ИК- или УФ-спектрофотометрия, электрохимические или хроматографические методы).

К недостаткам метода абсорбции следует отнести невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц, а также невысокую степень обогащения пробы при анализе микропримесей. Последнее обстоятельство связано с достаточно высоким разбавлением пробы, поскольку при отборе применяют не менее 5—10 мл поглотительного раствора. Эти трудности можно отчасти преодолеть, используя повторное концентрирование примесей — испарение растворителя в вакууме, селективную экстракцию примесей из раствора или образование нового химического соединения компонентов пробы с подходящим реагентом. Правда, при этом следует считаться с возможностью потери вещества пробы или изменения ее состава за счет побочных реакций. Отбор проб в растворы осуществляется пропусканием загрязненного воздуха через поглотительную склянку (абсорбер), содержащую несколько миллилитров какого-либо растворителя в зависимости от состава пробы. Скорость аспирирования может меняться в широких пределах — от 0,1 до 30 л/мин [2, 11, 31].

Для проверки эффективности абсорбера к нему присоединяют последовательно несколько абсорберов. Пробу воздуха с известным содержанием токсичного вещества пропускают через все абсорберы, а затем поглотительный раствор из каждой склянки подвергают отдельному анализу (например, колориметрическим методом). Если в первой склянке абсорбировалось свыше 90% исследуемых примесей, эффективность поглощения можно считать достаточной, а полученные результаты можно откорректировать с учетом полноты поглощения вещества [2].

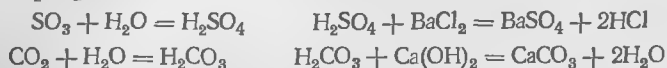
Наиболее эффективным для абсорбции примесей из воздуха является поглотитель с пористой пластинкой [31], в котором благодаря большой поверхности раздела фаз (мелкие пузырьки воздуха) эффект поглощения примесей выше, чем в жидкостных поглотителях других конструкций. В пористом стеклянном фильтре не должно быть пор чрезмерно большого диаметра. Наиболее экономичными с точки зрения объема используемой жидкости (чем меньше жидкости, тем выше степень обогащения пробы при прочих равных условиях) являются абсорберы с пористой пластинкой. Пропускная способность таких сосудов достигает 30 л/мин [2].

Выбирая поглотительную жидкость и скорость аспирирования воздуха, следует иметь в виду, что при использовании летучих органических растворителей или при аспирировании воздуха со скоростью более 1 л/мин происходят значительные потери поглотительной жидкости за счет испарения. В результате эффективность абсорбции примесей изменяется уже в процессе отбора пробы, и ошибка количественного определения примесей, связанная с неучтенной степенью изменения объема раствора, может достигать 50% и более [32]. Этот эффект можно несколько снизить, охлаждая абсорбер, но в общем случае применять легколетучие растворители (этанол, ацетон, хлороформ и др.) не рекомендуется.

Полнота поглощения зависит от природы анализируемых примесей и абсорбента, их концентрации, скорости потока воздуха, температуры абсорбера, его конструкции и некоторых других факторов. Выбирая поглотительный раствор, можно проводить селективный отбор пробы, например, поглощать дистиллированной водой растворимые в ней соединения. Этим способом можно отделять уже в процессе отбора пробы неорганические вещества от органических, спирты C_1-C_4 от углеводов, альдегиды от органических соединений серы, растворимые в воде амины от фенолов и т. д. Аналогичного эффекта можно добиться с другими полярными растворителями, например с диметилформамидом, *n*-бутилацетатом, полиэтиленгликолями и др. В общем случае учет коэффициента распределения исследуемых примесей между двумя несмешивающимися жидкостями (например, вода — гексан) или жидкостью и газовой фазой (поглотительная жидкость — воздух) обуслов-

ливают выбор оптимального растворителя для абсорбции примесей из воздуха. В этом случае могут оказаться полезными сведения о растворителях и сорбционных системах, применяемых в хромато-распределительном методе и подробно описанных в монографии [33]. Правда, абсолютной селективности поглощения добиться практически невозможно, поскольку все микропримеси растворяются во всех растворителях, включая и воду, значительно лучше, чем макроколичества вещества пробы.

Особенно эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях абсорбируемых веществ с поглотителем. Быстро и легко растворяются в поглотительной жидкости загрязняющие воздух примеси неорганических соединений. Реакционноспособный триоксид серы поглощается раствором хлорида бария, а диоксид углерода — раствором гидроксида кальция [30]:



Для поглощения примесей хлороводорода и аммиака применяют соответственно разбавленные щелочи и кислоты [2], а для последующего анализа — титриметрические или электрохимические методы.

Разработаны методы анализа примесей (в основном с помощью газовой хроматографии), в которых поглощение анализируемых примесей в раствор связано с переводом их в форму (обычно реакция с органическим веществом), удобную для высокочувствительного и селективного определения [34, 35]. Поглощение микропримесей фтороводорода 0,1 н. раствором щелочи, хлороводорода — водноуксусным раствором 7-оксацикло(4,1,0)гептана [36], озона — 1%-ным раствором стибена в этилацетате при -20°C [37], диоксида азота — анилином [38] и оксида азота — раствором бромиды меди и *n*-хлоранилина в ацетонитриле [39] — позволяет косвенно определять эти реакционноспособные токсичные вещества с очень высокой чувствительностью (значительно ниже ПДК).

Аналогичный прием используют и при селективном поглощении примесей органических соединений [34]. При этом малые количества карбоновых кислот $\text{C}_1\text{—C}_4$ поглощаются водой [40], раствором щелочи [41], карбоната натрия [42] или в абсорбере с метанолом [43]. Следовые количества альдегидов и кетонов улавливают из воздуха в насыщенный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 0,1 н. серной кислоте [44], нитрозамины поглощают 1 н. раствором КОН [45], диметилформамид — дистиллированной водой [46], а при газохроматографическом определении низших алифатических аминов их улавливают разбавленным раствором HCl [47]. Разбавленная серная кислота служит хорошим абсорбентом для извлечения из воздуха низких концентраций оксида этилена [48], а смесь соляной и уксусной кислот применяли для концентрирования примесей ди-

изоцианатов и хлорпроизводных диаминодифенилметана [49]. Степень превращения исследуемых примесей составляет обычно 96—98% [49], а последующий анализ продуктов реакции методом газовой хроматографии с ПИД или ТИД (термоионный детектор) позволяет обнаруживать 10^{-10} — 10^{-12} г примесей [45, 49]. Аналогично можно определять микропримеси хлорфенолов с ЭЗД после их ацетилирования или фторирования [50].

Абсорбция примесей органическим растворителем позволяет повысить концентрацию вещества в пробе примерно в 10 раз. Степень обогащения пробы можно увеличить еще больше, если анализировать не поглотительную жидкость, а равновесную с ней газовую фазу над раствором. Метод анализа равновесной паровой фазы используют для анализа примесей в самых различных объектах, в том числе и в загрязненном воздухе. После абсорбции примесей и анализа газовой фазы над раствором удалось определить в воздухе следовые концентрации уксусной кислоты [42], микропримеси оксида углерода, формальдегида, ароматических углеводородов, хлоропрена, бензола, акрилонитрила и других органических веществ [51].

ВЫМОРАЖИВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Этот прием концентрирования примесей используют в основном при анализе воздуха методом газовой хроматографии. Он заключается в вымораживании токсичных примесей из загрязненного воздуха при температурах существенно более низких, чем температура кипения улавливаемых примесей. Техника криогенного концентрирования примесей сводится к аспирированию воздуха через охлаждаемую ловушку (конденсатор) с достаточно большой поверхностью. В качестве ловушки используют полые металлические капилляры; стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным материалом (стеклянная вата, металлическая стружка или спираль, медные дробинки, стеклянные шарики и др.) для увеличения конденсирующей (охлаждающей) поверхности. В качестве хладагентов используют различные вещества и смеси в зависимости от требуемой температуры ловушки: лед—вода (0°C), лед—хлорид натрия (-16°C), твердый диоксид углерода—ацетон (-80°C), жидкий воздух (-147°C), жидкий кислород (-183°C), жидкий азот (-195°C).

Иногда вымораживание примесей используют в сочетании с ИК-спектральным анализом, например отбирают (концентрируют) микропримеси токсичных веществ из воздуха на охлаждаемую жидким азотом пластинку из бромидкалия или хлорида натрия. После отбора пластинку помещают в ИК-спектрофотометр для определения сконденсированных примесей. Криогенный способ еще более эффективен в сочетании с газовой хроматографией, что позволяет анализировать при-

меси на уровне 10^{-7} — $10^{-8}\%$ [52]. Степень обогащения анализируемой пробы в данном случае очень высока.

Описана система для концентрирования примесей из воздуха [53], состоящая из двух охлаждаемых ловушек. Анализируемый воздух продувают сначала через первую ловушку; после пропускания всей пробы ее нагревают и продувают газом-носителем в обратном направлении, переводя десорбируемую пробу во вторую охлаждаемую ловушку. Затем нагревают вторую ловушку и переводят пробу точно таким же образом снова в первую охлаждаемую ловушку. Через несколько таких циклов проба обогащается в 10^5 раз. Несколько вариантов устройств для низкотемпературной сорбции примесей органических соединений из воздуха описано в работе [54]. Охлаждение капиллярной колонки, служащей конденсатором примесей, до температуры жидкого азота, позволяет эффективно улавливать из воздуха легколетучие хлорметаны для последующего анализа их методом газовой хроматографии. Этот же метод используют для определения в воздухе $10^{-8}\%$ спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров и ароматических углеводородов после криогенного концентрирования этих примесей с помощью фреона 12 (CCl_2F_2), используемого в качестве хладагента [52].

Прием вымораживания примесей незаменим при анализе неустойчивых и реакционноспособных соединений. Криогенное концентрирование примесей ClO_2 в стеклянной колонке со стекловолокном при -80°C позволяет отделить это токсичное и чрезвычайно неустойчивое вещество от озона, хлора, оксидов азота и хлороводорода и сконцентрировать для последующего определения колориметрическим или титриметрическим методом [34]. Аналогичный прием используют для выделения примесей CO и CO_2 из сложной смеси токсичных компонентов сигаретного дыма и концентрирования микропримесей сероводорода в ловушках, охлаждаемых жидким аргоном [55]. В концентраторе со стеклянными гранулами после охлаждения его жидким кислородом можно эффективно поглотить из воздуха микропримеси сероводорода, серооксида углерода, диоксида серы, сероуглерода, а также летучих меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и сульфоксидов [56]. При температуре жидкого азота из стратосферы улавливали ультрамикрokonцентрации фреонов и N_2O [57], а при -130°C из воздуха хорошо вымораживаются тетраалкильные соединения свинца [58].

Еще более эффективно концентрирование примесей в охлаждаемых ловушках, заполненных сорбентом [59]. В этом случае не требуется глубокого охлаждения ловушки, и часто вполне достаточно использовать «сухой лед» (непригодны для поглощения CO и углеводородов C_1 — C_3). После концентрирования в ловушке с силихромом С80 при -78°C с помощью ПФД (пламенно-фотометрический детектор) можно определить в воздухе до $10^{-8}\%$ сероводорода. Микропримеси синильной

кислоты извлекают из выхлопных газов в ловушке с порпаком Q при охлаждении твердым диоксидом углерода [60], а органические соединения свинца полностью улавливают при этой же температуре на короткой насадочной колонке с силиконовой неподвижной фазой на хромосорбе W [61]. Для концентрирования и определения СО методом газовой хроматографии на уровне $10^{-5}\%$ необходимо охлаждать концентратор с молекулярными ситами 5А жидким азотом [62].

Техника криогенного концентрирования низких концентраций легколетучих органических соединений (углеводороды и хлоруглеводороды) описана в работе [63]. Охлаждаемая жидким азотом до -120°C ловушка с активным углем хорошо поглощает из отработавших газов автомобилей органические соединения C_1 — C_6 . «Сухой лед» в достаточной степени охлаждает ловушку с колоночной насадкой для концентрирования винилхлорида очень низких концентраций обладающих высокой канцерогенной активностью N-нитрозосоединений, а также следовых концентраций фреонов в концентрационной трубке с карбопаком В [64]. Более глубокое охлаждение применяют при концентрировании углеводородов C_1 — C_4 , которые затем можно определить количественно с помощью ПИД на уровне $10^{-8}\%$ [15].

Затрудняет криогенное концентрирование примесей из больших объемов воздуха накопление в ловушке воды. Она значительно уменьшает сорбционную емкость сорбентов, может вытеснять из концентратора уже сорбированные там примеси, привести к изменению состава пробы в ловушке и уменьшить степень десорбции анализируемых примесей растворителем. Аналогичный эффект дает и диоксид углерода, который накапливается на сорбентах при низкой температуре.

Для удаления следов влаги из анализируемого воздуха можно применять разного рода осушители, представляющие собой химические реагенты и сорбенты. Они должны хорошо поглощать из воздуха воду и совсем не реагировать с анализируемыми соединениями. Однако это требование выполняется очень редко. Хлорид кальция, часто используемый для осушки неорганических газов, и карбонат калия, применяемый для удаления влаги из воздуха при анализе органических веществ, не очень эффективны. Более сильные реагенты [оксид фосфора(V) и перхлорат магния] имеют ограниченное применение, поскольку реагируют со многими органическими и неорганическими соединениями. Неприменимы для этой цели и такие эффективные осушители, как цеолиты 5А и 13Х, которые поглощают и многие другие вещества.

Перспективным осушителем анализируемого воздуха является цеолит 3А зернением 1,4—0,8 мм, активированный в токе азота при 250°C [65]. После специальной обработки [66] молекулярные сита 3А поглощают лишь молекулы малых размеров (вода, аммиак) и не поглощают в сколько-нибудь замет-

ных количествах примесей органических веществ, за исключением метанола [67]. Для глубокой осушки анализируемого воздуха требуется около 100 мл адсорбента на 1 л воздуха, причем равновесная концентрация паров воды, сорбированной на ситах, составляет $1,94 \cdot 10^{-1}$ г для 90% относительной влажности [68]. Этот адсорбент, обладающий уникальной селективностью по отношению к парам воды, применяют для эффективной осушки воздуха, загрязненного парами различных органических соединений и неорганическими газами [67, 68].

АДСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ

Сорбция на твердых сорбентах — основной способ отбора проб, сочетающийся с концентрированием микропримесей токсичных веществ из загрязненного воздуха. Техника пробоотбора на сорбенты заключается в аспираторном отборе больших объемов воздуха через слой сорбента с высокоразвитой поверхностью и последующем извлечении сконцентрированных примесей при нагревании ловушки (газовая хроматография) или с помощью растворителей-экстрагентов (спектральные, хроматографические, электрохимические методы анализа) [19].

Использование твердых сорбентов для отбора и концентрирования примесей токсичных химических соединений в индустриальной гигиене значительно увеличилось за последние 5 лет. Техника анализа примесей с использованием твердых сорбентов ценна не только для гигиенистов, потому что пробоотборные трубки с твердыми сорбентами легко применять и транспортировать, но и для химиков-аналитиков, которые ищут простые и надежные аналитические методы, пригодные для определения многих токсичных соединений.

Для определения экспозиции паров токсичных веществ в воздухе рабочей зоны все чаще используют непрерывный пробоотбор (мониторинг) в зоне дыхания рабочего. Эти пробы транспортируют в лабораторию для анализа. Такой подход требует наличия подходящего пробоотборного насоса (аспиратора) и достаточно эффективного способа концентрирования примесей. Легковесные и портативные, но мощные насосы с батареями применимы для различных скоростей потока воздуха (особенно в интервале скоростей, совместимых со скоростью дыхания человека) и могут быть использованы для целей мониторинга, а в качестве среды для извлечения примесей особенно эффективны различные сорбенты с хорошо развитой поверхностью (угли, силикагели, цеолиты и др.).

Типичными трубками с твердыми сорбентами, используемыми для пробоотбора в атмосфере и на рабочем месте, являются концентрационные трубки с активным углем, наиболее дешевые и эффективные пробоотборные устройства. Эти стеклянные трубки (5—6 см × 4 мм) содержат около 100 мг сорбента в передней (фронтальной) секции и 50 мг в задней сек-

ции, разделенных между собой пенополиуретановой пробкой. Другие виды трубок с сорбентом применяют в зависимости от их назначения, причем главное отличие заключается в сорбенте, заполняющем трубку. Количество сорбента может быть увеличено для повышения мощности трубки (сорбционной емкости), а увеличение внутреннего диаметра можно использовать для снижения давления (сопротивления потоку воздуха) и достижения более высоких скоростей пробоотбора. Сорбент задней секции часто помещают в отдельную трубку, если, например, для извлечения примесей из концентратора используют термодесорбцию, или для обнаружения миграции сконцентрированного вещества в процессе хранения пробы.

Трубку с сорбентом в процессе пробоотбора помещают непосредственно в зоне дыхания работающих и ее выход соединяют с персональным пробоотборным аспиратором, обычно представляющим собой миниатюрный насос, укрепляемый на груди работающего. При этом за определенный отрезок времени через трубку пропускают известный объем воздуха. Наряду с этими приборами за рубежом применяют пассивные пробоотборники, поскольку они не требуют наличия аспиратора. В качестве сорбентов для заполнения пробоотборных трубок применяют различные угли, силикагели и многочисленные пористые полимеры (табл. II.1), позволяющие эффективно извлекать примеси загрязнителей из воздуха, а затем доста-

Таблица II.1. Физические свойства твердых сорбентов [9]

Сорбент	Основа полимера	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Диаметр пор, нм
Угли	Углерод		
кокосовый уголь		800—1000	2,0
нефтяной уголь		800—1000	1,8—2,2
синтетический (карбосив В)		1000	1,0—1,2
Силикагель	Диоксид кремния	300—800	2—4
Пористые полимеры	2,6-Дифенил- <i>n</i> -фениленоксид	19	140
Тенакс GC	Стирол — дивинилбензол	50	300—400
Хромосорб 101	Стирол — дивинилбензол	300—400	8,5
Хромосорб 102/ХАД-2			
Хромосорб 103	Сшитый полистирол	15—25	300—400
Хромосорб 104	Акрилонитрил — дивинилбензол	100—200	60—80
Хромосорб 106	Сшитый полистирол	700—800	5
Хромосорб 108	Сшитый полистирол	100—200	23,5
Порапак Q	Этилстирол — дивинилбензол	600—650	7,5
Полисорб-1	Стирол — дивинилбензол	200—250	13

точно полно (не менее чем на 75—80%) десорбировать их из концентрационной трубки растворителем или, применяя метод термодесорбции.

В выборе поглотительной среды (пластиковые мешки, жидкостные поглотители, трубки с сорбентом, фильтры или комбинации из этих элементов) следует использовать такую среду, которая была бы совместима с ограниченным числом недорогих и доступных аналитических методов с учетом специфики анализируемых примесей, относящихся к токсичным химическим соединениям с широким интервалом опасности и токсичности. К наиболее часто используемым аналитическим методам относят жидкостную хроматографию высокого давления, газовую хроматографию, атомно-абсорбционную спектроскопию, полярографию, колориметрию и потенциометрию с ионоселективными электродами.

Основные проблемы концентрирования примесей летучих соединений из воздуха на сорбентах изложены в обзорах [9, 19, 69], а также в монографиях [15, 70] и в фундаментальном обзоре Криспа [20]. Основные сорбенты, используемые для поглощения из воздуха микропримесей различных токсичных веществ и последующего их определения на уровне ПДК, нормированных в нашей стране и в США, перечислены в рекомендации Американской ассоциации гигиенистов [71] и в работах [9, 12, 19, 72, 73].

Сорбенты для концентрирования примесей из воздуха должны удовлетворять следующим требованиям [20]: 1) эффективно улавливать из воздуха низкие концентрации загрязнителей и сохранять их до анализа; 2) иметь достаточно большую сорбционную емкость; 3) не взаимодействовать с загрязнителями при хранении пробы; 4) эффективно сорбировать загрязнители в присутствии других примесей; 5) не выделять веществ, приводящих к появлению «ложных» загрязнений. Должны существовать удобные и количественные методы извлечения примесей из сорбента.

Хотя в сорбционных трубках плохо задерживаются аэрозоли и твердые частицы, сорбцию примесей твердыми сорбентами чрезвычайно широко применяют для извлечения из воздуха очень низких концентраций разнообразных токсичных веществ для их последующего определения любыми физико-химическими методами анализа. Метод сорбции очень эффективен и дает возможность анализировать широкий круг веществ, находящихся в воздухе в виде газов и паров. Достоинствами метода являются также сохранность пробы при хранении и транспортировке, простота и дешевизна.

Главной трудностью при концентрировании примесей на сорбентах является выбор достаточно эффективного способа десорбции. Кроме того, при определении токсичных веществ очень низких концентраций приобретает значительно большее влияние накопление на сорбентах паров воды и микроприме-

сей диоксида углерода. Перечислим основные твердые сорбенты, применяемые для адсорбции паров и газов при анализе воздуха, и число адсорбируемых ими соединений: активный уголь и углеродсодержащие сорбенты—139, полимерные сорбенты—131, насадочные хроматографические колонки—43, силикагель—84, молекулярные сита—6, оксид алюминия—6, прочие сорбенты—3. Эти данные получены из литературы, опубликованной в течение 1960—1980 гг. [20].

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ

Для отбора проб воздуха широко используют угли различных марок. За рубежом—в основном активный уголь из скорлупы кокосовых орехов или нефтяной кокс.

В нашей стране для этих целей обычно применяют активные угли марок СКТ и БАУ [19].

Основную роль в процессе адсорбции играют микропоры [70]. Однако если адсорбент пронизан микропорами большой длины, то адсорбция происходит медленно, так как путь, проходимый адсорбируемыми молекулами в микропорах, очень велик. Если же микропоры пересекаются макропорами, то путь уменьшается и скорость адсорбции возрастает. Если скорость адсорбции зависит главным образом от структуры пор, по которым адсорбируемые молекулы передвигаются к микропорам, то она может быть значительно повышена посредством измельчения угля,—это сокращает путь перемещения молекул. Адсорбционная же способность является функцией структуры микропор [20, 69, 70]. Измельчение угля может лишь незначительно повысить его поглотительную способность. Согласно классификации ИЮПАК [20], в угле следует различать поры следующих размеров (r —радиус пор): макропоры— $r > 25$ нм; мезопоры— $1 \text{ нм} < r < 25$ нм; микропоры— $0,4 \text{ нм} < r < 1$ нм и субмикропоры— $r < 0,4$ нм. Лучшие сорта угля, применяемые для адсорбции примесей из воздуха, имеют площадь удельной поверхности около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, причем 70—75% поверхности содержит поры диаметром менее 2 нм.

Активный уголь из кокосового ореха приобрел статус почти универсального твердого сорбента. Уголь из нефти менее активен, но его также часто используют для пробоотбора. Уголь очень эффективный сорбент, его обычно используют для улавливания из воздуха паров неполярных органических соединений. Уголь может концентрировать и полярные вещества, но эти соединения очень трудно извлекаются из сорбента. Тем не менее многие органические соединения, которые являются реакционноспособными, полярными или легкоокисляемыми, например хлоропрен, уксусная кислота или ацетон, могут быть успешно собраны на трубке с углем и затем достаточно полно извлечены из этого сорбента. Ниже перечислено около 150 органических веществ, для которых концентрирование в трубке с углем является проверенным методом [9]:

Акрилонитрил
 Аллиловый спирт
 Аллилхлорид
n-Амилацетат
 втор-Амилацетат
 Арсин
 Ацетон
 Ацетонитрил
 Бензилхлорид
 Бензол
 Бромформ
 Бутадиен
 Бутанон-2
 втор-Бутилацетат
 трет-Бутилацетат
n-Бутилацетат
n-Бутилглицидиловый эфир
 втор-Бутиловый спирт
 трет-Бутиловый спирт
n-Бутиловый спирт
n-трет-Бутилтолуол
 2-Бутоксиэтанол
 Винилфениловый эфир
 Винилхлорид
 Гексан
 Гексанон-2
 Гексон
 Гексафторид теллура
 Гексахлорэтан
 Гептан
 Глицидол
 Диацетоновый спирт
 Диизобутилкетон
 Диметиламин
 Диоксан
 Дипропиленгликоля метиловый эфир
 Дисульфид углерода
 Дифтордибромметан
o-Дихлорбензол
n-Дихлорбензол
 Дихлордиформетан
 Дихлормонофторметан
 1,1-Дихлор-1-нитроэтан
 Дихлортетрафторэтан
 1,2-Дихлорэтилен
 Дихлорэтиловый эфир
 1,1-Дихлорэтан
 Изоамилацетат
 Изоамиловый спирт
 Изобутилацетат
 Изобутиловый спирт
 Изопропилацетат
 Изопропилглицидиловый эфир
 Изопропиловый спирт
 Изопропиловый эфир
 Изофорон
 Камфора
 Ксилол
 Кумол
 Метилакрилат
 Метил(*n*-амил) кетон (гептанон-2)

Метилацетат
 Метилбромид
 5-Метил-гептанон-3
 Метилеихлорид
 Метилизоамилацетат
 Метилизобутилкарбинол
 Метилиодид
 α -Метилстирол
 Метилхлорид
 Метилхлороформ
 Метилцеллозольв
 Метилцеллозольвацетат
 Метилциклогексан
 Метилциклогексаноол
 Нафталин
 Нефтяной дистиллят
 Оксид мезитила
 Оксид пропилена
 Оксид этилена
 Октан
 Пары нефти
 Пентан
 Пентен-2
 Пиридин
n-Пропилацетат
 Пропилендихлорид
n-Пропилнитрат
 Пропиловый спирт
 Стирол
 Тетрагидрофуран
 Тетранитрозтилен
 1,1,1,2-Тетрахлор-1,2-дифторэтан
 1,1,2,2-Тетрахлор-2,2-дифторэтан
 Тетрахлорид углерода
 1,1,2,2-Тетрахлорэтан
 Тетраэтилсукциновитрил
 Толуол
 Трихлорфторметан
 1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан
 1,1,2-Трихлорэтан
 Трихлорэтилен
 Фениловый эфир
 Фтортрихлорметан
 Хлорбензол
 Хлорбромметан
 Хлоропрен
 Хлороформ
 Циклогексан
 Циклогексаноол
 Циклогексанон
 Циклогексен
 Эпихлоргидрин
 Этилакрилат
 Этилацетат
 Этилбензол
 Этилбромид
 Этилбутилкетон
 Этилендибромид
 Этилендихлорид
 Этиленхлоридин
 Этиловый спирт

Этиловый эфир
Этилформиат
Этилхлорид

2-Этоксизтанол
2-Этоксизтилацетат
Уксусная кислота

Концентрационные колонки с синтетическими углеродсодержащими сорбентами (карбосивами) хорошо задерживают алкильные соединения ртути и метилформиат.

Многие из способов пробоотбора токсичных органических соединений на трубки с углем сводятся к следующему [9, 20]. Известный объем воздуха пропускают через трубку с активным углем для улавливания паров органических соединений, уголь переносят в колбу и далее пробу десорбируют сероуглеродом и анализируют методом газовой хроматографии с ПИД. В большинстве методов используют в качестве экстрагента сероуглерод, так как он хорошо извлекает примеси из угля и почти не дает сигнала с ПИД.

Использование трубок с углем имеет некоторые ограничения. Влажность воздуха может понижать сорбционную емкость этих концентраторов, а сопутствующие примеси могут замещать на сорбенте целевые компоненты. Иногда периоды продолжительной экспозиции (время пробоотбора) превышают время до проскока для очень летучих соединений.

Другие углеродсодержащие сорбенты, используемые для отбора проб больших объемов из атмосферного воздуха, — это графитированная сажа [74] и ее модификации — графон и карбопаки. Термическую графитированную сажу получают обработкой обычной сажи в вакууме, инертном газе или в восстановительной атмосфере при 3000 °С. Этот неспецифический адсорбент не содержит на своей поверхности центров необратимой адсорбции и не удерживает соединения низкой молекулярной массы — метан, оксиды углерода и пары воды. Для извлечения адсорбированных на саже примесей можно использовать температуру до 400 °С. Модификацией этого материала является карбохром, продукт термической обработки графитированной сажи, покрытой полиметилсилоксаном. Из других сорбентов подобного рода следует упомянуть углеродные молекулярные сита (карбосивы), получаемые термическим разложением полимеров, например, поливинилиденхлорида. Эти адсорбенты рекомендованы для адсорбции низкокипящих углеводородов C_1 — C_4 [20].

Синтетические угли или графитированные сажи, такие, как карбосив В, по физическим характеристикам подобны природным углям. Однако десорбция с синтетических углей проходит значительно легче. Например, метилформиат не может быть извлечен из кокосового или нефтяного угля, в то время как эффективность его извлечения из карбосива В достаточно велика (не менее 80%) [9].

Пористые полимеры используют для пробоотбора так же широко, как и активный уголь. Когда уголь и силикагель неприемлемы для целей концентрирования примесей из воздуха из-за плохого их извлечения, низкого объема до проскока или недостаточной стабильности при хранении пробы, альтернативой этим сорбентам при улавливании полярных органических соединений, которые чувствительны к гидролизу, являются пористые полимеры (ППС), такие, как хромосорбы, полисорбы, порпаки, тенакс и амберлиты серии ХАД.

Пористые полимерные сорбенты относительно инертны, гидрофобны и обычно обладают большой площадью поверхности (см. табл. II.1). Большинство ППС плохо удерживает легколетучие соединения, а также воду и пары растворителей, но это их свойство является достоинством, если пробоотбор проводят в атмосфере, содержащей высокие концентрации паров воды и растворителей.

В табл. II.2 перечислены соединения, для концентрирования которых были тщательно изучены пробоотборные свойства ППС, так как при улавливании этих токсичных примесей возникает гораздо больше проблем, чем при улавливании других соединений на угле и силикагеле.

Пористые полимерные сорбенты наиболее успешно используют для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы и таких нелетучих веществ, как пестициды. Они могут быть применены и для отбора многих соединений, для которых существуют методы улавливания примесей с помощью активного угля и силикагеля. Трубки с ППС более дорогие, их пока еще применяют реже.

Таблица II.2. Соединения, улавливаемые предпочтительно на ППС [9]

Полимерный сорбент	Концентрируемые примеси	Полимерный сорбент	Концентрируемые примеси
Тенакс GC Амберлит ХАД-2	Аллилглицидиловый эфир	Хромосорб 101	Фосдрин
	2-Аминопиридин		Гептахлор
	Дифенил	Хромосорб 104	n-Бутилмеркаптан
	Нитроглицерин	Хромосорб 108	1-Хлор-1-нитропропен
	Фосфор желтый		
	Анизидин (орто и пара)	Хромосорб 103	Муравьиная кислота
	Этилсиликат	Порапак Q	Фурфуриловый спирт
	Метилметакрилат		Метилхлоргексанон
	Никотин		Нитрометан
	Нитроэтан	Хромосорб 105	
	Хинон		
	Алкильные соединения свинца		

Большая часть ограничений, связанная с использованием ППС, обусловлена изменением их свойств от партии к партии. При тщательном выборе сорбента и условий пробоотбора необходимо проводить тесты на эффективность извлечения и изменение сорбционной емкости для одного и того же сорбента, относящегося к партиям различного производства. При этом необходимы испытания нескольких производственных партий.

Примером выбора ППС может служить работа по исследованию условий сорбции *n*-бутилмеркаптана, проведенная американскими химиками [9]. При отборе на активный уголь это вещество легко окислялось до дибутилдисульфида. Однако меркаптан нельзя анализировать в виде дисульфида, поскольку это вещество также может присутствовать в воздухе рабочей зоны. Силикагель является хорошим сорбентом для улавливания меркаптанов из сухого воздуха, однако при относительной влажности 80% силикагель предпочтительно улавливал влагу, и его сорбционная емкость по отношению к целевому компоненту несколько снижалась. Применять для улавливания уголь также не следует, так как он реагирует со многими соединениями серы.

Затем с этой же целью были исследованы возможности пористых полимеров ХАД-2, хромосорбов и порapakов. Эти сорбенты обнаружили хорошую сорбционную емкость и удовлетворительное извлечение меркаптана за короткое время термодесорбции, но при длительном хранении пробы происходили значительные потери вещества на большинстве использованных сорбентов. Лучшим из них оказался хромосорб 104 — сополимер акрилонитрила и дивинилбензола, на котором после семидневного хранения потери были незначительными. Так как меркаптаны реагируют с олефинами и ингибируют реакцию их полимеризации, предположили, что меркаптаны могут взаимодействовать с непрореагировавшими (не вошедшими в реакцию полимеризации) молекулами мономеров в полимерном сорбенте, причем процедура предварительной экстракции мономеров из ППС с помощью органических растворителей незначительно изменяла характеристики сорбентов. Хромосорб 104, который оказался наиболее подходящим материалом для концентрирования меркаптанов, по-видимому, имеет меньше «реактивных» мест для меркаптанов, чем другие сорбенты этого класса.

Различным аспектам получения и использования полимерных сорбентов в газовой хроматографии и, в частности, для концентрирования примесей токсичных соединений из воздуха, посвящены работа [75] и монография [76]. Следует отметить некоторые недостатки этих сорбентов применительно к улавливанию примесей, суммированные в работе [20]: 1) вытеснение в процессе отбора более летучих соединений, особенно CO_2 ; 2) необратимая адсорбция некоторых соединений, например, аминов и гликолей; 3) реакции окисления, гидролиза и полимеризации пробы; 4) загрязнение сорбента в результате хи-

мических реакций в присутствии реакционноспособных газов и паров (оксиды азота и серы, неорганические кислоты); 5) образование новых соединений в результате реакций и термодесорбции; 6) ограниченная сорбционная емкость; 7) термическая нестабильность; 8) ограничение объема пробы, скорости аспирирования и времени отбора.

Однако выраженная селективность к некоторым классам органических соединений, гидрофобность, возможность получения представительной пробы и легкость и полнота термической десорбции сконцентрированных примесей обусловили широкую популярность этих сорбентов при улавливании из загрязненного воздуха самых различных веществ [75]. За рубежом наиболее популярны такие пористые полимерные сорбенты, как тенакс GC, поропакс, хромосорб, ХАД-смолы и пенополиуретан, применяющийся для улавливания паров и аэрозоля пестицидов. В нашей стране для этих целей чаще других полимерных сорбентов используют полисорбы [77]. Кроме того, синтезированы полимерные смолы (полиимиды, полиамиды, полиакрилаты, полифосфонаты и галогенированные смолы), многие из которых обладают высокой полярностью и специфическим сродством к альдегидам, спиртам, органическим кислотам и нитрилам [78]. Однако пока еще эти полифункциональные полимерные сорбенты недостаточно изучены.

Тенакс GC является полимером 2,6-дифенил-*n*-фениленоксида, другие пористые полимеры являются сополимерами, в которых один из мономеров — стирол или этилвинилбензол, а другой — полярное винильное соединение. Соотношение мономеров определяет полярность, термическую стабильность, площадь поверхности, размер пор и характер удерживания примесей на пористых полимерных сорбентах, физические свойства и химический состав которых приведены в монографии [76].

Многие аналитики предпочитают тенакс GC другим полимерным сорбентам, поскольку у него высокая термическая устойчивость (350—400 °C), которая облегчает термодесорбцию. Этот адсорбент применяют для отбора проб воздуха, содержащих примеси органических оснований, нейтральных и высококипящих соединений. На тенаксе можно концентрировать высококипящие спирты, диолы, фенолы, амины, диамины, этаноламин, амиды, альдегиды и кетоны, а также ароматические углеводороды [79], хлоруглеводороды различной молекулярной массы — от хлористого винила до пестицидов [79—81], N-нитрозосоединения, сложные смеси реальных композиций загрязнителей воздуха и некоторые неорганические вещества [82]. Тенакс селективно улавливает из воздуха микроколичество белого фосфора и сохраняет до 90% этой пробы почти две недели. На тенаксе можно концентрировать и низкокипящие соединения — бензол, ацетонитрил, этилметилкетон, метанол, винилхлорид и др. [20].

Порапаки относятся к группе полимерных сорбентов с большим интервалом полярности. Наименее полярный порапак Р позволяет разделять соединения с обычными функциональными группами — кетоны, альдегиды, спирты и гликоли, а наиболее полярный порапак Т является достаточно полярным для разделения воды и формальдегида. Так же как и неполярный порапак Р, полярные порапаки редко используют для улавливания примесей органических веществ (амины, инсектициды) [83]. Недостатком полярных порапаков является сильное удерживание паров воды и большая энергия удаления сорбата при десорбции примесей. При извлечении из воздуха низкокипящих хлоруглеводородов (например, хлористого метила) высокой эффективности сорбции можно добиться на порапаке Q при -50°C [84]. Более полярный порапак N используют наиболее успешно для извлечения из воздуха альдегидов, спиртов, кетонов, кислот, сложных эфиров, оксидов олефинов [79, 83] и хлоруглеводородов C_1 — C_{12} низких концентраций [83, 85]. Полисорб-1 оказался эффективным сорбентом для азотсодержащих органических веществ [86].

Хромосорбы подобны порапакам, они имеют почти такую же способность удерживать микропримеси токсичных органических веществ [20]. Наименее полярным является хромосорб 101, а по способности удерживать воду наиболее полярным — хромосорб 104. Чаще других сорбентов этого класса при пробоотборе используют хромосорб 102, обладающий наибольшей удельной поверхностью и позволяющий на 78—100% извлекать из воздуха хлорсодержащие пестициды при их концентрации около $0,004 \text{ мг/м}^3$ [87].

Полимерные смолы типа ХАД не менее популярны как сорбенты для улавливания микропримесей, чем порапаки или хромосорбы [88]. Чаще других при пробоотборе используют смолу ХАД-2 (амберлит), которая по свойствам аналогична хромосорбу 102. Этот адсорбент хорошо улавливает примеси нитрозосоединений, а полихлорированные бифенилы [89—91] задерживаются амберлитом ХАД-2 [89] или ХАД-7 [90] на 83—97%, причем проскок наступает лишь после пропускания через сорбент 100 — 400 м^3 воздуха [91].

Амберлит является композицией из единичных полимерных шариков, состоящих из конгломерата бесчисленного числа мельчайших микросфер. Ключ к разгадке эффективности сорбции этого полимера лежит в его структуре. Пористая структура амберлита представляет собой открытые ячейки такого типа, что молекулы воды легко могут проникать в поры сорбента. В процессе адсорбции примесей гидрофобная часть молекулы токсичного вещества пробы предпочтительно адсорбируется на гидрофобной поверхности этого полистирольного адсорбента посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Адсорбирующиеся соединения не проникают на большую глубину в микросферы полимера, а сорбируются на его поверхности, что позво-

ляет быстро элюировать адсорбат в течение последующего извлечения примесей.

Смолу ХАД-2 используют для концентрирования из воздуха большого числа различных токсичных химических соединений, например, для улавливания реакционноспособных тиофосфатов [9]. Такие реакционноспособные соединения, как О,О-диэтилфосфорохлоридотиоат, О,О-диметилфосфорохлоридотиоат и моноэтилфосфорохлоридотиоат были успешно сконцентрированы на ХАД-2, причем при пропускании через трубку с полимером влажного воздуха (95% относительная влажность) эффективность улавливания не изменялась. В атмосфере с высокой влажностью эти токсичные соединения фосфора гидролизуются, но в процессе пробоотбора полимер ХАД-2 имеет тенденцию к стабилизации анализируемых соединений. Даже после 7 дней хранения пробы в пробоотборных трубках с этим полимерным сорбентом получают вполне удовлетворительные результаты извлечения примесей после хроматографического анализа на двухметровой стеклянной колонке с силиконом OV-17 на хромосорбе 750 при программировании температуры от 70 до 150 °С со скоростью 4 °С в мин и при использовании пламенно-фотометрического детектора.

Смолу ХАД-4 используют и для концентрирования других органических фосфорсодержащих пестицидов [92]. Сравнение свойств ХАД-смол и других сорбентов [88] при отборе многих летучих органических веществ показало, что эти смолы эффективнее других сорбентов благодаря большей площади поверхности и небольшим размерам пор. Смолы ХАД-7, 8, 9 и 12 более удобны для отбора полярных соединений, а ХАД-1, 2 и 4 — для неполярных. Сорбционная емкость сорбентов уменьшается в ряду: ХАД-4 > ХАД-7 > порapak Q > ХАД-2 >> порapak P > > ХАД-1 ≈ тенакс GC [88], хотя ХАД-7 имеет преимущества перед ХАД-4 в отношении эффективности концентрирования примесей [90]. Эффективным приемом является улавливание примесей органических веществ в трубке с тенаксом GC с последующей термодесорбцией примесей при 270 °С и повторным их концентрированием в охлаждаемом жидким азотом никелевом капилляре [93].

Полиимиды являются продуктами поликонденсации ангидрида кислоты (например, пиромеллитовой) и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Площадь поверхности этих адсорбентов колеблется от 40 до 70 м²/г, а размеры пор составляют 200—2000 нм. Они адсорбируют насыщенные углеводороды подобно порапаку, а ненасыщенные углеводороды они адсорбируют сильнее. Взаимодействие с полярными соединениями зависит от полярности адсорбата и возможности образования водородных связей. Полисорбимиды являются специфическими сорбентами для соединений, которые взаимодействуют с имидо- или карбонильными группами, их применяют для извлечения из воздуха соединений с температурой кипения 200—300 °С [20].

Пенополиуретан (полиуретановая пена) плотностью 0,021 г/мл применяют в ловушках для концентрирования микропримесей хлор- и фосфорсодержащих пестицидов [94]. Этот адсорбент дешев, прост в изготовлении, может быть изготовлен любой формы и размера, портативен и позволяет проводить пробоотбор с очень высокой скоростью. Малолетучие хлорсодержащие пестициды почти полностью задерживаются вспененным полиуретаном, но достаточно летучие (например, альдрин) улавливаются лишь на 50%. Фосфорсодержащие пестициды поглощаются на 65—85%, а для полихлорбифенилов (ПХБ) эффективность поглощения составляет 70—85%. Насколько ниже степень поглощения полихлорнафталинов — около 60%. Проверка в реальных условиях показала высокую эффективность этого способа улавливания токсичных пестицидов из атмосферного воздуха. Микропримеси ПХБ практически полностью улавливаются слоем пены 15 см из объема воздуха до 2700 м³. Чувствительность газохроматографического определения паров пестицидов в воздухе с использованием ЭЗД (детектор по захвату электронов) после предварительного обогащения пробы в ловушке с пенополиуретаном не ниже 0,1 нг/м³, а открываемость ПХБ составляет в этом случае более 99% [95]. После синтеза полимера остаточные летучие соединения удаляются из него перед пробоотбором продолжительной экстракцией органическими растворителями в аппарате Сокслета. Аналогичным образом извлекают из пенополиуретана и адсорбированные из воздуха пары пестицидов.

КОЛОНОЧНЫЕ СОРБЕНТЫ

Короткие колонки с насадкой для газожидкостной хроматографии успешно использовали для концентрирования примесей из воздуха (табл. II.3). Техника концентрирования на этих сорбентах была подробно изучена в работах Новака с соавт. [96]. Для всех этих колонок характерно большое содержание жидкой стационарной фазы (НЖФ), способствующее длительному удержанию концентрируемых примесей на сорбенте. Для полного улавливания на таких сорбентах низкокипящих соединений требуется охлаждение ловушки, а для извлечения примесей используют лишь термодесорбцию пробы. Это является недостатком подобных систем [97].

К достоинствам колоночных сорбентов относят возможность широкого изменения их селективности, которая определяется природой используемой неподвижной жидкой фазы. К сорбентам такого рода можно отнести и хроматографические колонки, заполненные адсорбентом с высокоразвитой поверхностью, модифицированным небольшим количеством стационарной фазы или полимером [98]. Для отбора проб и концентрирования летучих органических соединений из воздуха использу-

*Таблица 11.3. Газохроматографические колонки,
используемые для пробоотбора [20]*

Стационарная фаза	Твердый носитель	Соотношение фаза:носитель
Силикон Е 301	Целит 545 или силикагель	3:7
Полиэтиленгликоль 400	Целит 545 или силикагель	3:7
Карбовакс 1540	Огнеупорный кирпич	10%
Диметилсульфолан	Огнеупорный кирпич С-22	10%
Силиконовое масло	Целит С-22	20%
Апиезон L	Хромосорб W	20%
Апиезон K	Стерхамол	25%
SE-30 или OV-17	Хромосорб W	10%
Хлопковое масло	Шарики из стекла пирекс	2,2%
Карбовакс 600	Хромосорб W	20%
Дидецилфталат	Хромосорб Р	25%
Трикрезилфосфат	Хромосорб W	20%
Карбовакс 400	Порасил С	Химически связанная фаза
Оксипропионитрил	Порасил С	То же
Фенилизоцианат	Порасил С	»
Дурапак-н-октан	Порасил С	»

ют также капиллярные колонки большого диаметра с силиконовой неподвижной фазой, которую наносят на внутреннюю поверхность капилляра [99].

В последнее десятилетие появились сорбенты, в которых неподвижная фаза химически связана с твердым носителем. Их иногда называют «молекулярными щетками» и применяют для улавливания из воздуха высококипящих загрязнителей: пестицидов, гербицидов и полиароматических углеводородов (ПАУ) [69]. Примером такого сорбента может служить порасил С с фенилизоцианатом. Эффективность подобного рода сорбционных материалов для концентрирования примесей из воздуха была изучена авторами работы [100].

Сорбция примесей на поверхности таких сорбентов, имеющих в основном специальное применение, происходит в результате процессов растворения и ориентации молекул органических соединений в тонком слое НЖФ на поверхности твердого носителя. Небольшое количество НЖФ на дезактивированном твердом носителе позволяет десорбировать сконцентрированные на таких сорбентах примеси высококипящих соединений большим количеством растворителя. Особенно часто подобную процедуру применяют при пробоотборе и анализе некоторых типов пестицидов. Хлор- и фосфор- или серусодержащие высокотоксичные пестициды улавливают из воздуха в концентрационных трубках с ГС дурапаксом (ПЭГ 400 на порасиле F, фракция 0,12—0,15 мм), ГС дурапаксом (н-октан на порасиле С, фракция 0,12—0,15 мм) или дурапаксом F (фенилизоцианат на порасиле С, фракция 0,15—0,18 мм). Эффективность извлечения

примесей из воздуха при этом составила в среднем около 88—96% [9].

Следует заметить, что эффективность улавливания соединений такого типа (хлор-, фосфор- или серусодержащие вещества) на обычных сорбентах (уголь, силикагель, оксид алюминия) очень мала. В то же время даже короткие трубки (5 см×3 мм) с 0,1 г химически связанной насадки можно использовать для непрерывного восьмичасового пробоотбора примесей таких пестицидов с извлечением 95%. Другим преимуществом насадок подобного рода является очень незначительное удерживание паров воды и паров летучих растворителей. Пары растворителей легко проходят через химически связанные сорбенты, не изменяя (не увеличивая) объема до проскока одновременно присутствующих с ними в воздухе примесей пестицидов. Это свойство снижает эффект мешающего влияния сопутствующих примесей и позволяет концентрировать пары растворителей на трубке с углем, последовательно присоединенной к концентратору с химически связанной насадкой для улавливания паров пестицидов и других высококипящих загрязнителей воздуха.

СИЛИКАГЕЛЬ

Силикагель и оксид алюминия обычно используют при пробоотборе в дополнение к активному углю, если нужно сконцентрировать из воздуха примеси полярных соединений. Силикагель является полярным адсорбентом, так как его поверхность содержит гидроксильные группы. Пары воды очень сильно адсорбируются силикагелем, который удерживает атмосферную влагу иногда предпочтительнее всех других веществ. Это приводит к дезактивации сорбента и проскоку анализируемых соединений при фронтальном концентрировании. Сродство к влаге ограничивает использование силикагеля, хотя в сухом воздухе он может быть отличным сорбентом. При отборе пробы на силикагель могут возникнуть также трудности, связанные с извлечением легкогидролизующихся соединений.

Различные марки силикагелей, представляющие собой обезвоженную кремневую кислоту, способны, как и активный уголь, эффективно улавливать из воздуха микропримеси вредных веществ. Однако этот адсорбент (удельная поверхность от 100 до 800 м²/г) применяют в практике анализа воздуха реже, чем уголь или полимерные сорбенты. Это обстоятельство обусловлено его гидрофильностью, что приводит к значительному снижению сорбционной емкости адсорбента при анализе влажного воздуха. Кроме того, термодесорбция примесей с силикагеля затруднена, а для концентрирования легких примесей (например, углеводородов C₁—C₂) требуется охлаждение ловушки. Однако химические свойства поверхности этого адсорбента и его структура благоприятствуют избирательному поглощению

примесей полярных соединений, в частности, таких токсичных веществ, как амины и другие соединения [9, 101]:

ацетилтетрабромид, анилин, хлорацетальдегид, крезол, диэтиламиноэтанол, диэтиламин, диметилацетамид;
диметилформамид, диметиламин, этиламин, *n*-этилморфолин, метиламин, метанол, морфолин;
нитробензол, *p*-нитрохлорбензол, нитротолуол, смесь паров фенилового и бифенилового эфиров, *o*-толуидин, ксилидин.

Этот список включает некоторые алифатические и ароматические амины, которые растворимы в воде, и поэтому в данном случае влажность воздуха не влияет на процесс сорбции примесей. В некоторых случаях, например при улавливании хлорацетальдегида, поглощение влаги даже улучшает полноту пробоотбора. Хлорацетальдегид образует очень стабильный гидрат при аспиривании влажного воздуха и, кроме того, это вещество эффективно сорбируется и из сухой атмосферы.

По мнению авторов работы [102], для концентрирования примесей микропористый силикагель более эффективен, чем широкопористый. Оптимальным является использование адсорбента с диаметром пор от 0,3 до 2 нм, с удельной площадью поверхности от 100 до 200 м²/г и плотностью 0,7—0,8 г/см³.

Ловушки с силикагелем используют в практике пробоотбора и анализа загрязнений воздуха с помощью спектральных, хроматографических и электрохимических методов анализа в основном для аминов. Для десорбции сконцентрированных примесей используют полярные растворители (вода, метанол, диметилсульфоксид и др.), что может значительно повысить селективность определения, например, при отделении сконцентрированных на силикагеле спиртов от углеводов экстракцией пробы водой. Область применения силикагеля, как и активного угля, весьма широка. Концентрационные трубки с этим адсорбентом успешно применяют для извлечения из воздуха микропримесей аминов [101], нитросоединений [103], паров органических растворителей и сложных смесей углеводов [104], металлоорганических соединений [105], обладающего высокой канцерогенной активностью диметилсульфата [106], паров пестицидов, диоксида углерода и многих других соединений органической и неорганической природы [19, 20]. С помощью полярных растворителей можно добиться практически полной десорбции примесей из ловушек с силикагелем.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Цеолиты применяют в основном для извлечения из воздуха примесей токсичных неорганических соединений, поскольку большинство органических веществ необратимо адсорбируется ими. Исключение составляют лишь такие легколетучие соеди-

нения, как акролеин [107], формальдегид [108] и некоторые сероорганические вещества [109], которые улавливаются в трубках с цеолитом 13X, активированным в вакууме при 400 °С [107]. Сконцентрированные примеси вытесняют методом термодесорбции при 240 °С [108] или экстракцией ледяной водой [107].

Молекулярные сита одни из немногих сорбентов, которые пригодны для эффективного поглощения из воздуха микропримесей газообразных неорганических веществ. Цеолиты 5A и 13X находят применение для концентрирования оксидов азота, а еще лучше использовать для этого сита 13X, покрытые триэтаноламином [110]. Оказалось, что цеолит 5A хорошо поглощает следовые количества сероводорода и диоксида серы [111], причем этот адсорбент лучше, чем цеолит 13X, сорбирует сероводород. Молекулярные сита 5A уже давно используют в охлаждаемой жидким азотом ловушке для концентрирования микропримесей одного из главных загрязнителей атмосферы — оксида углерода. Полного улавливания СО на этом сорбенте можно добиться и при комнатной температуре, применяя цеолиты типа Y, в которых катионы натрия замещены катионами серебра. Этот способ концентрирования оксида углерода с последующим газохроматографическим анализом десорбированных примесей уже нашел применение в практике промышленно-санитарного анализа [112]. На цеолите 3A можно избирательно концентрировать микропримеси метанола и аммиака для последующего их определения хроматографическим или колориметрическим методом, а цеолит, содержащий ионы кадмия(II), является прекрасным адсорбентом для извлечения из воздуха очень малых количеств сероводорода [113]. Методом УФ-спектрофотометрии можно определить до 0,25 мкг H₂S.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Как и цеолиты, оксид алюминия редко используют при отборе проб воздуха. Им заполняют концентраторы для улавливания полярных соединений (определение этаноламинов в выдыхаемом воздухе) [114], бензола или газообразных углеводородов [115]. В последнем случае углеводороды C₂—C₄ хорошо задерживаются ловушкой лишь при охлаждении сорбента до —80 °С. Аналогичную задачу можно решить и с помощью охлаждаемой капиллярной колонки, стенки которой изнутри покрыты оксидом алюминия. Для извлечения с адсорбента низкокипящих углеводородов используют термодесорбцию при 120—150 °С [115], а полярные соединения экстрагируют полярными растворителями [114]. Описан метод концентрирования примесей формальдегида в трубке с 300 мг оксида алюминия, который после десорбции пробы определяли методом газовой хроматографии в паровой фазе [51].

Помимо перечисленных выше сорбентов для отбора проб воздуха применяют ловушки с низкомолекулярным полиэтиленом (улавливание пестицидов) [116], нодом, нейлоном, пероксидом магния (спектрофотометрическое определение диоксида серы) [117], медными шариками и чешуйками гидроксида натрия, серебряным волокном [118], кварцевыми шариками, покрытыми серебром (концентрирование соединений мышьяка) [119], с покрытым металлом кремневым волокном и диоксидом марганца [20], а также некоторые другие сорбенты, рекомендованные для пробоотбора загрязнений воздуха рабочей зоны в СССР и США [19, 20, 71, 120].

Ловушка для извлечения из воздуха летучих соединений неизвестного состава, предложенная в работе [121], содержит тенакс GC, хромосорб 106 и полимерный углеродсодержащий сорбент амберсорб ХЕ-340. Трубка из трех секций длиной по 5 см с этими сорбентами практически полностью задерживает все летучие примеси органических веществ, поскольку хромосорб 106 и амберсорб хорошо поглощают низкомолекулярные соединения и легкие углеводороды, которые плохо удерживает тенакс.

Карбонизированные (углеродсодержащие) полимерные сорбенты приготавливают контролируемым термическим пиролизом поливинилиденхлорида. Они в 3—5 раз более эффективны для улавливания высоколетучих соединений, таких, как винилхлорид и метилхлорид, чем наиболее часто используемый для этой цели активный уголь [9, 20]. Эти сорбенты пока еще не являются коммерческими и не могут широко применяться при анализе загрязнений воздуха. Подобными адсорбционными свойствами обладают и карбосивы В и S, которые пригодны для насадок концентрационных трубок в том виде, в котором их применяют в газовой хроматографии для разделения примесей, хотя возможно специальное производство карбосивов для целей пробоотбора.

Карбонизированные адсорбенты типа амберсорба ХЕ-340—новый класс синтетических адсорбентов [72, 73]. Химическая композиция амберсорба является промежуточной между активным углем и полимерным сорбентом. Концентрационная трубка с амберсорбом лучше других полимерных сорбентов улавливает из воздуха примеси легколетучих органических соединений низкой молекулярной массы.

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПАССИВНОГО ПРОБООТБОРА

Следует упомянуть и об использовании сорбентов (активный уголь, силикагель и др.) с применением другой техники пробоотбора: концентрирование легких примесей в предварительно вакуумированных колонках, пассивные пробоотборники

[122] и концентрирование примесей на плоском слое сорбента [123—125].

Применение удобных в работе и экономичных пассивных газоанализаторов не требует насосов для аспирирования пробы воздуха. Воздух сам диффундирует через полимерную мембрану с постоянной скоростью, а затем улавливается адсорбентом. Прибор позволяет надежно (например, с помощью колориметрических методов) определять микропримеси токсичных веществ в течение длительного времени и в широком интервале концентраций [122]. Достоинство метода и в его высокой селективности, что обеспечивается выбором мембраны, которая пропускает лишь целевые примеси, попадающие далее в трубку с адсорбентом. В частности, для выделения из воздуха диоксида серы используют полупроницаемую мембрану из силиконовой резины. Такой анализатор не требует предварительной калибровки и позволяет определять 10⁻⁶% хлора, диоксида серы, винилхлорида, алкильных соединений свинца, бензола, аммиака, сероводорода и паров цианистоводородной кислоты. В принципе возможно также определение фтороводорода, формальдегида и других примесей токсичных химических соединений, загрязняющих воздух рабочей зоны промышленных предприятий [122].

В недавно опубликованном обзоре [120] описаны техника пассивного пробоотбора и теория метода. Пассивные пробоотборники используют также для определения в воздухе микропримесей диоксида азота, сероуглерода, монооксида углерода, паров ртути, тетрахлорида углерода, формальдегида, толуола, стирола, оксида этилена, анестетиков (галотана и энфлурана), *n*-гексана, акрилонитрила, ацетона, метилхлороформа, метилзобутилкетона, а также обладающих канцерогенной активностью три- и тетрахлорэтилена [120]. По мнению авторов работы [122], эти методы имеют большое будущее, поскольку они просты, надежны и могут быть использованы в промышленной гигиене для решения большого числа задач определения загрязнений на любом уровне.

Аналогичные мембраны применяют и в другом методе пробоотбора, запатентованном в Японии [123]. Мембрана, дозирующая пробу воздуха, пропускает воздух в камеру со стенками, на которые нанесен тонкий слой адсорбента. После завершения экспозиции адсорбент извлекают из камеры и примеси после десорбции анализируют методом газовой хроматографии.

Оригинальный метод определения в воздухе твердых частиц разработан в США [124]. Проба воздуха проходит через фильтр из стекловолокна, который вставлен в отверстие, вырезанное в пластинке для ТСХ. После отбора пробу анализируют методом ТСХ прямо на той же пластинке. Аналогичный метод был использован в отечественной работе для определения в воздухе тяжелых примесей [125]. Воздух пропускают через ка-

меру с пластинкой для ТСХ, причем примеси концентрируются лишь на части этой пластинки, открытой для контакта с воздухом и покрытой слоем активного угля. После отбора сконцентрированные примеси анализируют методом ТСХ, причем разделение происходит на той части плоского слоя адсорбента, которая была закрыта во время экспозиции. Метод применяют для определения в воздухе примесей высококипящих органических веществ, например эфиров фталевой кислоты [125, 126].

ХЕМОСОРБЕНТЫ

Большое преимущество перед рассмотренной выше физической сорбцией примесей имеет хемосорбция, т. е. сорбция, сопровождающаяся взаимодействием сорбат — сорбент. Основным достоинством этого метода улавливания примесей является очень высокая селективность, определяющаяся специфичностью химических реакций, например, использующихся в методе реакционной газовой хроматографии [127].

Химические реагенты наносят на твердый носитель, например на неорганические соли или на сорбент с высокоразвитой поверхностью. Так, силикагель, смоченный раствором иодата калия в серной кислоте, хорошо поглощает из воздуха пары карбонила никеля. Для улавливания паров ртути применяют силикагель, пропитанный смесью спиртового раствора иода и иодида калия с этиленгликолем, а сероводород можно сконцентрировать на сорбенте, состоящем из сульфата магния, пропитанного раствором ацетата цинка. Для определения в воздухе микропримесей фосфина его поглощают силикагелем, импрегнированным раствором нитрата серебра [128]. Фосфин образует с нитратом серебра нестойкое соединение, которое при нагревании разлагается с выделением PH_3 , определяемого методом газовой хроматографии:

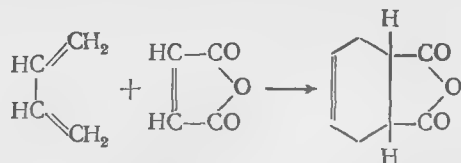


Такой концентратор может поглотить от 1 до 200 мкг фосфина, а объем воздуха до прорыва составляет 127 л. Пробоотборная трубка со стекловатой и хромосорбом Р, пропитанным 5%-ным раствором карбоната натрия, после высушивания сорбента способна эффективно улавливать из окружающего воздуха пары хлороводородной, азотной, уксусной и других кислот в концентрациях 1—20 мг/м³ [129]. Такие трубки дешевы, их просто приготовить, они стабильны при хранении пробы, а десорбцию сконцентрированных примесей достаточно полно можно провести водой или ацетоном.

Нестойкое соединение образуется и при взаимодействии оксидов азота с триэтаноламином, нанесенным на молекулярные сита 5А [110]. Эффективность сорбента для концентраций оксидов азота 10⁻³% составляет 96—97%. Этот пробоотборник используют при спектрофотометрическом определении оксидов

азота. Хемосорбенты в виде пластин из оксидов кальция и свинца применяют для отбора и концентрирования из атмосферы фторидов и диоксида серы. После экстракции уловленных примесей в растворе определяют сульфаты и фториды. Показана возможность применения координационных соединений для отделения и предварительного концентрирования примесей. Для этой цели используют, в частности, пенополиуретаны [130]. Нанесенные на эти полимерные сорбенты гидрофобные хелатообразующие реагенты позволяют улавливать из воздуха токсичные аэрозоли металлов.

Сорбенты, импрегнированные химическими реагентами, чаще всего применяют в том случае, если процедура пробоотбора и последующего извлечения примесей из сорбента (активный уголь, силикагель или пористые полимеры) неудовлетворительна из-за высокой реакционной способности анализируемых веществ или их нестабильности в процессе концентрирования и хранения пробы. В этом случае наиболее удобным является получение стабильных производных или продуктов с оригинальными характеристиками целевых компонентов. Примерами такой хемосорбции могут служить процессы образования солей аминов при улавливании из воздуха микропримесей аммиака или органических аминов с помощью силикагеля, пропитанного кислотой. К аналогичному результату приводит образование амальгамы серебра со ртутью, если осуществлять пробоотбор паров ртути на покрытом серебром хромосорбе Р. Образование аддуктов по реакции Дильса — Альдера (диеновый синтез) облегчает полное и селективное извлечение из загрязненного воздуха бутадиена в процессе аспирирования воздуха через хромосорб 104, обработанный малеиновым ангидридом:



Важным этапом приготовления таких специализированных сорбентов (табл. II.4) является проверка их стабильности при хранении.

Чаще всего хемосорбенты используют для концентрирования только одного вещества. Высокая селективность концентрирования примесей — очень важное достоинство хемосорбентов. В качестве примера рассмотрим сорбент для концентрирования примесей обладающего канцерогенной активностью — бис-хлорметилового эфира. Этот сорбент готовят обработкой стеклянных шариков (фракция 0,10—0,12 мм) 1,5%-ным раствором трихлорфенолята калия. При пропускании через сорбент загрязненного бис-хлорметиловым эфиром воздуха образуется

Таблица II.4. Хемосорбенты для анализа примесей [9]

Сорбент	Анализируемое вещество	Сорбент	Анализируемое вещество
Силикагель, обработанный кислотой (например, серной кислотой)	Аммиак, <i>n</i> -бутиламин	Триэтаноламин на молекулярных ситах	Диоксид азота
Хромосорб Р, покрытый серебром	Пары ртути	Цианид ртути на силикагеле	Фосфин
		Хлорид ртути на силикагеле	Стибин
		Маленный ангидрид на хромосорбе Р	Циклопентадиен

производное, которое анализируют методом газовой хроматографии с ЭЗД.

Полученное производное стабильно и извлекается из концентрационной трубки-реактора метанолом. Избыток реактива удаляют разбавлением пробы 1 н. водным раствором NaOH и экстракцией гексаном. Помимо хемосорбента задняя секция трубки содержит силикагель для концентрирования самого производного бис-хлорметилового эфира, который может проскакивать через фронтальную секцию концентрационной трубки. В процессе пробоотбора происходит стабилизация эфира, который задерживается на твердом сорбенте, и тем самым устраняются недостатки концентрирования этого вещества, свойственные другим методам сорбции. Кроме того, получение производного позволяет значительно повысить чувствительность определения, которая достигает пикограммовых количеств [9, 20].

Для извлечения из воздуха вредных веществ применяют также аэрозольные фильтры, пропитанные химическими реагентами, которые одновременно улавливают газы, пары, аэрозоли и твердые частицы. Этим способом можно отобрать представительную пробу пестицидов (фильтр и сетка, пропитанная полиэтиленгликолем), диоксида серы и сульфатов, оксидов азота и нитратов, аммиака и солей аммония.

Еще большей селективностью обладают пленочные сорбенты. Порошкообразный гидрокарбонат натрия, смоченный раствором полиметилметакрилата в дихлорэтаноле, после испарения растворителя способен в течение нескольких часов селективно поглощать диоксид серы и пропускать сероводород. Метод позволяет определять сероводород в атмосферном воздухе на уровне ПДК. Для спектрофотометрического определения в атмосфере фоновых концентраций диоксида серы его поглощают в сорбционной трубке со стеклянными гранулами, смоченными раствором тетрахлормеркурата натрия в глицерине или раствором ацетата натрия и ЭДТА в этиленгликоле. Сорбент не поглощает микропримеси озона и диоксида азота, присутствующие в анализируемом воздухе [131].

Очень высокой селективностью обладают реакционно-сорбционные (реакционно-хроматографические) методы пробоотбора (см. гл. IV). Использование форколонки-реактора, заполненной химическими реагентами и сорбентами и предшествующей концентратору примесей, позволяет уже в процессе отбора пробы поглотить из анализируемого воздуха мешающие анализу примеси и сконцентрировать на сорбенте лишь целевые компоненты [34, 132].

УЛАВЛИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ И АЭРОЗОЛЕЙ

Попадающие в воздух из промышленных и природных источников твердые частицы (пыль, сажа, пестициды, ПАУ и др.) или частицы аэрозоля (высокомолекулярные соединения, металлы, неорганические соли и др.) значительно превышают размеры атомов и молекул и не улавливаются обычными сорбентами. Для этих целей применяют различные устройства (электростатические ловушки, каскадные импакторы, циклоны и др.), позволяющие с высокой скоростью отбирать из воздуха аэрозольные частицы различных размеров. Для химического анализа воздуха чаще всего используют различные фильтры: из стекловолокна [133], керамики, тефлона (улавливание реакционноспособных веществ), полиамида, полисульфона, полиакрилонитрила, поливинилхлорида [134] и других материалов [135], которые практически полностью задерживают аэрозоли с размером частиц 0,1—0,2 мкм. В СССР используют отечественные тонковолокнистые перхлорвиниловые фильтры Петрянова с небольшой массой, стойкие к агрессивным средам и хорошо растворяющиеся в органических растворителях [136].

С помощью фильтров, через которые со скоростью около 1 м³/ч пропускают несколько кубических метров воздуха, улавливают твердые частицы воздушной пыли и аэрозоли, содержащие различные органические вещества [133, 134], ПАУ [136, 137, 138], полиароматические гетероциклические соединения [137], пестициды [139], полихлорбифенилы (ПХБ), неорганические соли [140] и металлы [141]. Фильтры из стекловолокна, которые чаще других используют, особенно за рубежом, для извлечения из воздуха металлов, ПАУ, пестицидов, ПХБ и других аэрозолей органической природы, непригодны для улавливания пыли таких элементов, как мышьяк, свинец, кадмий, хром, никель, селен, ванадий, тантал. В этом случае эффективны лишь мембранные фильтры из нитрата или ацетата целлюлозы [9]. После пропускания 100 м³ воздуха можно определить с помощью атомно-адсорбционного спектрофотометра около 0,1 мкг/м³ металлов, находящихся в воздухе в виде пыли. Газовая хроматография позволяет после пропускания через перхлорвиниловый фильтр нескольких кубических метров воздуха находить в воздухе с помощью ЭЗД около 10⁻¹² г

аэрозоля токсичного металлического бериллия, хрома и алюминия [141].

После отбора пробы воздуха сконцентрированные на фильтрах загрязнения растворяют в сильных кислотах или щелочах (неорганические соединения) или в органических растворителях (органические вещества). К недостаткам этого метода десорбции следует отнести длительность процесса экстракции пробы.

Если анализируемый воздух содержит одновременно газы, пары и аэрозоли вредных веществ (пестициды, ПХБ, ПАУ и др.), для получения представительной пробы применяют упоминавшиеся ранее импрегнированные фильтры [142, 143], а также комбинации фильтра и ловушки с адсорбентом, фильтра и блока из пенополиуретана (анализ ПАУ, фталатов, полихлорированных нафталинов) [144], стекловолоконный фильтр с насадкой из пенополиуретана (анализ ПАУ), стекловолокно [145] или перхлорвиниловое волокно, импрегнированное активным углем [146]. Однако эти сорбенты не нашли широкого применения из-за низкой эффективности сорбции легких примесей, их используют в основном при анализе твердых частиц. При длительном отборе проб ПАУ на фильтр из стекловолокна происходят потери летучих ПАУ, например флуорантена. Для предотвращения этого фильтры пропитывают глицерилтрикаприлатом [142], а для одновременного улавливания из воздуха диоксида серы и сульфатов в низких концентрациях фильтры из целлюлозы пропитывают раствором тетрахлормеркурата [143]. Такие системы (пробоотборники) позволяют извлекать из воздуха более 90% вредных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, а чувствительность определения десорбированных примесей токсичных веществ составляет от 1 нг до 1 пг при использовании газовой хроматографии и некоторых спектральных и электрохимических методов анализа примесей.

При отборе обычно улавливаемых на фильтр металлов (пыль и аэрозоль), органических и неорганических солей и органических соединений с очень низким давлением паров, особенно в тех случаях, когда в анализируемом воздухе возможно наличие значительных концентраций паров анализируемого вещества (например, при анализе пестицидов), очень важно определить соотношение: пары — частицы. Это поможет правильно выбрать соответствующие фильтры и адсорбенты и уменьшит погрешность определения примесей, связанную с пробоотбором. По предложению американских химиков [9] если отношение равновесной концентрации пара исследуемого соединения при 25 °C к ПДК составляет от 0,05 до 50, то следует учитывать наличие паров и аэрозольных частиц. При отношении меньше 0,05 следует учитывать в анализируемой пробе лишь наличие паров вещества. Подобное определение можно осуществить при анализе модельной атмосферы токсичных ве-

ществ, находящихся в воздухе на уровне ПДК. Следует иметь в виду, что отношение пары — частицы может также зависеть от концентрации и размера пробы. При этом надо провести индивидуальную оценку сорбционной емкости сорбента и поглонительной способности фильтра.

В некоторых случаях необходимо использовать большую трубку с углем, низкую скорость потока воздуха и ограниченный размер пробы, чтобы избежать потерь анализируемого вещества, связанных с проскоком. Если учесть, что при отборе большинства аэрозолей скорость аспирирования воздуха очень велика и может доходить до десятков и сотен литров в минуту, ясно, что при выборе условий пробоотбора, когда наряду с аэрозольными частицами в исследуемом воздухе присутствуют пары легколетучих соединений, неизбежен компромисс [20].

Помимо летучести соединений пробы при улавливании токсичных веществ на фильтры следует учитывать также потери пробы в результате оседания твердых частиц, выдуваемых потоком воздуха из фильтра, на кассете фильтра, особенно при длительном пробоотборе. Потери могут происходить и из-за негерметичности изоляции кассеты. Поэтому смыв из внутренней части кассеты следует добавлять к общему экстракту пробы.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ТРУБОК С СОРБЕНТОМ

Перед использованием для пробоотбора твердые сорбенты должны быть активированы, т. е. обработаны для удаления соединений, занимающих активные центры на поверхности сорбента, так как они понижают сорбционную емкость и могут привести к появлению в пробе новых (ложных) соединений, искажающих результаты анализа. Пока еще не существует стандартного метода для предварительной обработки сорбентов, но наиболее часто применяемая процедура сводится к нагреванию сорбента в токе инертного газа в течение определенного времени.

Такое кондиционирование активного угля проводят при температуре не ниже 120 °C и не выше 600 °C, причем продолжительность нагрева колеблется в разных методиках от 10 мин до 16 ч. Полезным приемом является обработка угля кислотой или импрегнирование адсорбента гидрохиноном для предотвращения полимеризации соединений пробы. При обработке кислотой 12 г угля кипятят 2 ч с 50 мл 1 н. раствора HCl, промывают несколько раз водой, кипятят 1 ч в 250 мл воды, фильтруют, промывают водой и выдерживают сорбент 16 ч при 250 °C в токе гелия. Обработанный уголь в отличие от обычного угля не разлагает сконцентрированных на его поверхности хлоруглеводородов [147]. Хорошим способом обработки угля БАУ является промывание ацетоном и нагревание до 200 °C в токе азота в течение 2 ч [132].

Методы обработки пористых полимерных сорбентов различаются лишь температурой и продолжительностью активирования. Порапаки обычно нагревают 1—3 ч при 180—190 °С, тенакс GC кондиционируют 24 ч при 360 °С (так же, как и углеродсодержащие сорбенты типа карбопаков) [72], а амберсорб ХЕ-340 нагревают при 450 °С. Хромосорбы предварительно выдерживают 12—24 ч в токе азота при 225 °С. Для всех пористых полимеров, активного угля, силикагеля и оксида алюминия приемлема и такая обработка: адсорбент в течение суток продувают чистым гелием со скоростью 50 л/мин при 150—200 °С [88].

Температурной обработке сорбента [148] часто предшествует экстракция растворителями примесей органических соединений (чаще всего это загрязнение полимера в процессе синтеза), которые при последующем использовании сорбента для концентрирования примесей из воздуха, а также в результате термодесорбции могут исказить результаты анализа. С этой целью порапаки, полимерные смолы типа ХАД-2 и амберсорбы в течение нескольких часов обрабатывают органическими растворителями (ацетон, петролейный эфир и др.), тенакс GC обрабатывают в аппарате Сокслета метанолом, этилацетатом или *n*-пентаном [72] или промывают петролейным эфиром [81]. Перед использованием для отбора из воздуха паров пестицидов пенополиуретаны промывают ацетоном, высушивают и промывают петролейным эфиром [81] или обрабатывают в аппарате Сокслета ацетоном и *n*-гексаном [20]. Один из наиболее популярных полимерных сорбентов для улавливания примесей токсичных веществ — полимерную смолу ХАД-2 — рекомендуют перед концентрированием обрабатывать следующим образом [91]. Сначала полимер промывают 15 мин водой, затем обрабатывают сутки ацетоном, двое суток — петролейным эфиром и высушивают 24 ч при 60 °С. Однако и после этого при обработке проб воздуха возможны загрязнения (например, появление «ложных» пиков) при использовании синтетических адсорбентов. В амберлитах ХАД-2 и ХАД-4 и в амберсорбах ХЕ-340 и ХЕ-348 найдены методом ГХМС на стеклянных капиллярных колонках примеси алкилбензолов, стирола, индола, нафталина и бифенилов. Поэтому перед использованием этих адсорбентов для концентрирования примесей из воздуха их рекомендуют обрабатывать последовательно длительное время водой, метанолом и метиленхлоридом [149].

Силикагель нагревают при температуре от 120 до 350 °С при небольшой скорости азота или в вакууме, а время нагрева может изменяться от 15 мин до 24 ч. В работе [20] рекомендуют перед нагреванием промывать адсорбент водой. В промышленно-санитарной химии при анализе воздуха предварительную обработку и активирование силикагеля проводят следующим образом. Силикагель предварительно промывают хлороводородной кислотой (1:1) и дистиллированной водой, вы-

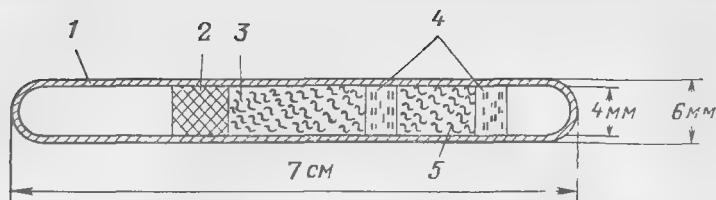


Рис. II.1. Концентрационная трубка с активным углем для отбора загрязнений воздуха [20]:

1 — стеклянная трубка; 2 — тампон из стекловолокна; 3 — фронтальная секция со 100 мг активного угля; 4 — пробки из пенополиуретана; 5 — задняя секция с 50 мг активного угля.

сушивают и прокаливают 2,5 ч при 350 °С [148]. Иногда силикагель, используемый для концентрирования из воздуха примесей органических растворителей, выдерживают лишь 3 ч при 110 °С.

Молекулярные сита 13Х активируют нагреванием в вакууме при 350—400 °С в течение 24 ч [107]. Цеолит 5А активируют при 300—350 °С, а для предварительной обработки цеолита 3А трубку с адсорбентом продувают азотом при 250 °С [65].

Размеры и конструкции пробоотборной трубки, а также количество заполняющего ее сорбента зависят от природы сорбента, поставленной задачи и исследуемых концентраций (атмосфера или воздух рабочей зоны). Очень важно избежать значительного сопротивления трубки потоку воздуха, особенно при длительном пробоотборе. Концентрационная трубка должна иметь достаточно большую вместимость, чтобы вместить адекватное количество адсорбента. Материал трубки должен быть химически инертным, внутренняя поверхность трубки не должна сорбировать в заметных количествах анализируемые примеси и реагировать с ними. Кроме того, после отбора трубка (обычно стеклянная) должна быть надежно герметизирована (например, запаяна) для предотвращения потерь пробы при хранении и транспортировке.

Для пробоотбора предложены [20] стандартные трубки, конструкция и размеры которых показаны на рис. II.1. Стеклянная трубка, предназначенная для заполнения активным углем, длиной 7 см и внутренним диаметром 4 мм запаяна до анализа. Наполнитель трубки состоит из двух секций, первая из которых содержит 100 мг угля, а вторая — 50 мг и служит для обнаружения проскока. Перед первой секцией (100 мг) расположена пробка из силанизированного стекловолокна. Две секции с углем разделяет пространство 2 мм, заполненное пенополиуретаном. Пробка из полиуретана толщиной 3 мм расположена также позади второй секции. Для пробоотбора применяют трубки различных конструкций, в том числе и с одним слоем угля, масса которого может достигать 400—700 мг [150, 151]. Такие трубки используют для концентрирования из воздуха примесей многокомпонентных смесей загрязнителей [150].

Внутренний диаметр концентратора редко превышает 6 мм, а длина колеблется в пределах 7—10 см.

Пористые полимеры обычно помещают в трубку из стекла, нержавеющей стали или алюминия единым слоем. Масса сорбента — от 100 мг для отбора проб в воздухе рабочей зоны до 5 г (максимальное количество сорбента) при улавливании вредных веществ очень низких концентраций из атмосферного воздуха. Пенополиуретан, применяемый для извлечения из воздуха пестицидов, имеет в разрезе вид цилиндрической пробки с размерами от 2 до 10 см в диаметре и длиной 0,5—5,0 см [20].

Трубки с силикагелем содержат больше адсорбента, чем трубки с углем или пористыми полимерами. Длина этих трубок 15—20 см, а внутренний диаметр не менее 6—7 мм [149]. Масса адсорбента обычно около 3—5 г, но иногда применяют насадки из 20 г силикагеля [20]. Для молекулярных сит используют более длинные трубки, но с меньшим внутренним диаметром. Для концентрирования оксида углерода, диоксида углерода, оксида азота (N_2O), сероводорода и диоксида серы используют колонки длиной 15—43 см с внутренним диаметром 3 мм [111]. Концентрационные колонки с цеолитом 13X для улавливания примесей акролеина и формальдегида имеют соответственно длину 6 и 15 см [107, 108]. Аналогичные колонки применяют и для оксида алюминия [115], а количество адсорбента в трубках составляет для цеолитов 5A и оксида алюминия 800—1000 мг [111, 115].

Зернение адсорбента выбирают с таким расчетом, чтобы достичь оптимального соотношения между эффективностью адсорбции и сопротивлением потоку воздуха. Поскольку все адсорбенты по своей природе имеют большую площадь поверхности, требуемой эффективности адсорбции можно достичь и при использовании сорбентов с крупными частицами.

За рубежом чаще всего используют сорбенты с размерами частиц 0,84—0,42 мм для угля и силикагеля [20]. Проверка влияния размера частиц угля на эффективность адсорбции показала, что все исследованные фракции (от 3,4—4,8 до 0,4—0,6 мм) удовлетворительно сорбируют примеси, но фракция 0,84—0,42 мм наиболее подходит для этой цели и лучше других фракций воспроизводит скорость потока 1 л/мин. В нашей стране для пробоотбора используют активный уголь зернением 0,5—0,25 мм или 0,8—1,0 мм. Силикагель применяют зернением от 2,0 до 0,15 мм, но наиболее удобной для концентрирования примесей считают, так же как и для угля, фракцию 0,84—0,42 мм [149]. Молекулярные сита для концентрирования примесей CO имеют зернение 0,42—0,25 мм. Наиболее часто применяемые фракции цеолитов 5A и 13X имеют размеры зерен от 1,68 до 0,21 мм [107, 111]. Пористые полимеры и хроматографические насадки применяют в виде сорбентов с мелкими зернами — от 0,25 до 0,125 мм, причем фракцию 0,15—0,125 мм используют наиболее часто. Нет специальных исследований о

влиянии размера частиц полимерного сорбента на эффективность пробоотбора, но в работе [88] установлено, что изменение зернения в пределах 0,3—0,074 мм для смолы ХАД-2 не влияет на эффективность отбора.

Перепад давления в концентрационной трубке с адсорбентом не должен превышать 3,4 кПа [20] при скорости воздуха 1 л/мин. Этот критерий, рекомендованный NIOSH, был одобрен и в других исследованиях по концентрированию примесей на сорбентах [20]. Более высокие перепады давления наблюдаются в концентрационных трубках с пористыми полимерными сорбентами, зернение которых значительно мельче, чем активного угля или силикагеля. При использовании колонки с более грубой фракцией тенакса GC (0,6—0,25 мм) перепад давления не превышал 0,1 кПа. Для мелкозернистых насадок хроматографических колонок при пробоотборе может возникать перепад давления около 53,4 кПа, в то время как для молекулярных сит и оксида алюминия перепады давления незначительны и составляют от 2 до 5 кПа [20].

Трубки с сорбентом хорошо сохраняют сконцентрированные примеси, если после отбора их тщательно герметизировать (запечатать, запаять). Эффективность хранения зависит также от летучести и реакционной способности примесей. Сохранность проб значительно улучшается при низких температурах. Так, низкие концентрации винилхлорида (0,1—1,0 мг/м³) хорошо сохраняются в короткой трубке с активным углем БАУ в течение двух недель при охлаждении концентратора льдом [132]. Уменьшение концентрации винилхлорида было обнаружено лишь через две недели за счет миграции во вторую секцию пробоотборной трубки с углем [20].

Чаще всего пробы не анализируют в день отбора, поэтому некоторые соединения через 1—2 недели хранения могут десорбироваться на 10—15%, а иногда и более [69]. Для предотвращения этих потерь можно рекомендовать охлаждение трубок при хранении или немедленную десорбцию примесей с адсорбента сразу же после отбора пробы, если получаемые экстракты примесей стабильны. Иногда удается сохранить растворенную пробу при охлаждении до анализа в течение длительного времени.

Установлено [152], что время, температура, освещение и атмосферное давление влияют на сохранность проб загрязнителей на угле. Хотя многие соединения сохраняются неизменными 3 месяца, некоторые из них диффундируют во вторую секцию трубки с углем. Дихлорметан достигал равновесного перераспределения концентраций между секциями трубки за 22 дня, тогда как трихлорэтилен оставался неизменным 20 дней, и лишь 15% хлоруглеводорода оказалось десорбированным из первой секции через 92 дня. Толуол и стирол в этих условиях сохранялись неизменными 5 недель. Большинство паров органических соединений не теряется в заметных количе-

ствах при не очень продолжительном хранении трубок с углем. Лишь концентрация метилэтилкетона уменьшилась на 24% за 78 дней, очевидно, за счет химического разложения [152].

Изучена возможность хранения различных соединений на тенаксе, включая акролеин, оксид пропилена, диэтилсульфат, нитрометан и глицидиловый альдегид [153]. После первых трех недель хранения было отмечено лишь незначительное уменьшение концентраций для некоторых соединений. Микроколичества белого фосфора после концентрирования в колонке с тенаксом изменились лишь на 10% после 12 дней хранения.

Сохранность проб влажного воздуха (более 80% относительной влажности) менее удовлетворительна, чем сухого. При этом концентрация бис(хлорметилового) эфира уменьшилась за 3 дня. Пробу диоксида серы удается сохранить на молекулярных ситах в течение двух недель лишь при -2°C , а аналогичная проба примесей сероводорода изменялась уже после двух дней хранения. В закрытом виде колонка с цеолитом 13X, содержащая микроконцентрации N_2O , может храниться более недели без изменения пробы. Реакционноспособный триметиламин сохраняется на хроматографической насадке (стеклянные шарики, обработанные винной кислотой) лишь 4 дня [154].

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Правильный выбор условий отбора пробы воздуха при концентрировании анализируемых примесей на сорбентах предполагает расчет оптимального времени аспирирования пробы через концентратор с определенным количеством сорбента, позволяющим полностью уловить из воздуха анализируемые примеси при выбранной скорости потока воздуха. Для объяснения механизма и основных закономерностей адсорбции примесей на твердых сорбентах, влияющих на выбор оптимальных условий концентрирования примесей, следует рассмотреть некоторые положения теории сорбции.

ТЕОРИЯ СОРБЦИИ

Изотерма адсорбции. Одной из наиболее распространенных теорий адсорбции является теория Лэнгмюра [70]. Согласно этой теории, причина адсорбции заключается в ненасыщенности валентностей у поверхностных атомов или молекул адсорбента. Вследствие этого каждая молекула адсорбируемого вещества, сталкивающаяся со свободной, т. е. не содержащей других адсорбированных молекул, поверхностью адсорбента, удерживается на ней в течение некоторого времени. Это время названо Лэнгмюром средней продолжительностью жизни адсорбированной молекулы. Чем больше это время, тем большая часть поверхности адсорбента будет покрыта адсорбированным веществом. С повышением температуры это время уменьшается.

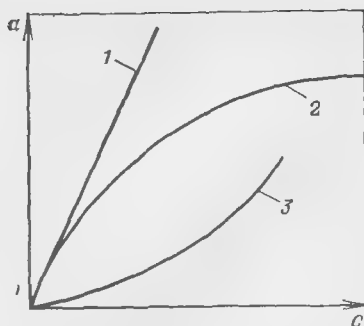


Рис. II.2. Изотермы адсорбции:
1 — линейная; 2 — выпуклая (изотерма Лэнгмюра); 3 — вогнутая.

Центрами адсорбции являются особые точки на поверхности адсорбента, которые, по определению Лэнгмюра, называются элементарными площадками. Каждая такая площадка способна адсорбировать только одну молекулу поглощаемого вещества. Чем больше число элементарных площадок на поверхности адсорбента, тем выше его активность и тем быстрее его поверхность покрывается молекулярным слоем адсорбата и устанавливается равновесие между молекулами на поверхности и молекулами в газовой фазе.

Адсорбция в равновесном состоянии a зависит от температуры T , концентрации адсорбата c , от природы и структуры адсорбата и адсорбента и увеличивается с ростом поверхности последнего [155]. Исходя из допущений теории Лэнгмюра, можно получить простейшее уравнение изотермы локализованной адсорбции, выражающее зависимость между количеством вещества, адсорбируемого из данной фазы, и его концентрацией в этой фазе при постоянной температуре. Это уравнение выводят сопоставляя скорости адсорбции и десорбции*. В состоянии равновесия скорости адсорбции v_1 равна скорости десорбции v_2 , причем

$$v_1 = K_1 c (1 - \theta); \quad v_2 = K_2 \theta$$

где K_1 и K_2 — константы скорости, зависящие от температуры; θ — доля занятых адсорбционных центров.

Можно показать [155], что в этих условиях зависимость числа адсорбированных молекул a от концентраций имеет вид

$$a = \frac{nbc}{1 + bc} \quad (\text{II.1})$$

где n — общее число активных центров на поверхности адсорбента; $b = K_1/K_2$.

При малых концентрациях адсорбата a пропорциональна концентрации, поскольку величиной bc в знаменателе можно

* Более подробный вывод уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра на основе статистической термодинамики связывает константу равновесия K с функциями распределения (суммами состояний) молекулы адсорбата в газе и на поверхности адсорбента.

пренебречь, что соответствует уравнению Генри (кривая 1 на рис. II.2):

$$a = \Gamma c \quad (\text{II.2})$$

где Γ — коэффициент Генри.

При больших концентрациях достигается насыщение адсорбента ($\theta \rightarrow 1$). Эта зависимость имеет вид кривой 2 на рис. II.2 и соответствует изотерме адсорбции Лэнгмюра (изотерма адсорбции 1-го типа). Форма вогнутой изотермы (кривая 3 на рис. II.2) обусловлена образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя адсорбата*. В более общем случае уравнение изотермы адсорбции i -го компонента смеси из m компонентов имеет вид

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m n b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^m b_i c_i} \quad (\text{II.3})$$

Так как газовая адсорбция экзотермична, количество адсорбированных газов и паров увеличивается с понижением температуры. Существует правило, согласно которому при прочих равных условиях сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются.

Уравнение кинетики сорбции. Процесс адсорбции состоит из трех основных стадий: диффузии молекулы к зерну (внешняя диффузия), диффузии внутрь зерна (внутренняя диффузия) и собственно акта адсорбции. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии, поэтому при больших значениях a , когда определяющую роль играет внешняя диффузия, скорость адсорбции $da/d\tau$ (τ — время) пропорциональна разности концентраций в воздухе (c) и у поверхности адсорбента (в равновесном состоянии) c_n :

$$da/d\tau = \beta (c - c_n) \quad (\text{II.4})$$

где β — кинетический коэффициент (эмпирическая константа скорости сорбции).

При $\tau = 1$ с и $c - c_n = 1$ мкг/мл $a = \beta$. Так как при больших значениях a $c \gg c_n$, то $da/d\tau = \beta c$. Скорость адсорбции представляет собой количество вещества, адсорбируемое из потока анализируемого воздуха в единицу времени единицей объема слоя адсорбента, а уравнение кинетики сорбции (II.4) фактически является уравнением массопередачи. В этом случае кинетический коэффициент является коэффициентом массопередачи, который можно вычислить из критериальных уравнений, составленных на основе приложения теории подобия к адсорбционным процессам [70].

* Три других типа изотермы адсорбции, описанные в литературе, соответствуют полимолекулярной адсорбции [70].

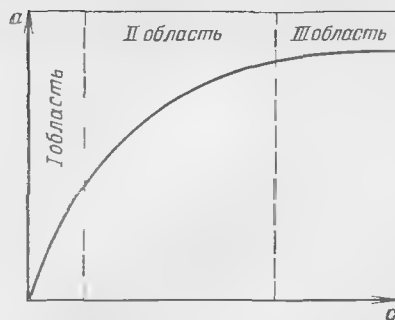


Рис. 11.3. Три области изотермы адсорбции Лэнгмюра [70].

Динамика сорбции. Уравнение Шилова. Уравнение динамики сорбции, выведенное Шиловым [70], является математической формулировкой зависимости времени сорбции, или времени «защитного» действия слоя адсорбента, от

длины слоя поглотителя. Рассмотрим вывод уравнения Шилова для области насыщения (третьей области) изотермы адсорбции Лэнгмюра*, в которой количество поглощаемого вещества уже не зависит от концентрации вещества в воздухе (рис. 11.3). При выводе этого уравнения принимается, что равновесная концентрация вещества над поверхностью адсорбента равна нулю при всех значениях поглощения, меньших равновесной статической активности**.

Механизм процесса представляется так. Воздух с начальной концентрацией c_0 поглощаемого вещества поступает в слой адсорбента. По мере прохождения воздуха через слой адсорбента примеси частично поглощаются, так что содержание их в воздухе уменьшается (рис. 11.4). Слой поглотителя длиной L_0 называют работающим слоем. В течение первой стадии сорбции кривая распределения концентраций не меняет ни формы, ни места по длине слоя. Это происходит потому, что, по основным положениям теории Шилова, условия процесса остаются неизменными до тех пор, пока не произойдет насыщения первого элементарного слоя поглотителя. Начиная с момента насыщения первого элементарного слоя, в результате последовательного насыщения всех элементарных слоев кривая распределения концентраций, не меняя формы, перемещается в направлении, параллельном оси абсцисс (рис. 11.5). Этот период процесса называют второй стадией сорбции.

Во второй стадии сорбции условия поглощения совершенно аналогичны условиям первой, так как предыдущие слои поглотителя, насытившись, уже никакого влияния на ход процесса сорбции, а следовательно, и на форму кривой распределения

* Для первой области изотермы адсорбции зависимость a от $c_{\text{п}}$ с некоторым приближением может быть признана линейной, т. е. можно допустить, что в этой области изотерма адсорбции приблизительно отвечает закону Генри: $a = \Gamma c_{\text{п}}$; во второй области изотермы количество поглощаемого вещества также зависит от концентрации токсичных соединений в воздухе.

** Активность адсорбентов характеризуется количеством вещества, поглощаемого единицей их массы или объема и выражаемого в процентах массы. Максимальная активность, достигаемая к моменту равновесия при данной температуре и концентрации поглощаемого вещества в газовой фазе, называется равновесной статической активностью.

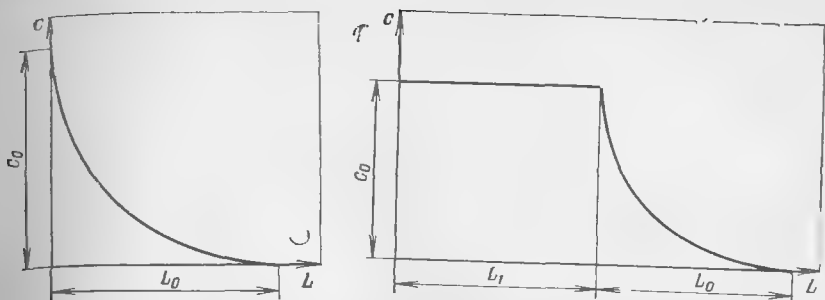


Рис. II.4. Зависимость концентрации паровоздушной смеси от длины слоя поглотителя в течение первой стадии сорбции [70].

Рис. II.5. Зависимость концентрации паровоздушной смеси от длины слоя поглотителя в течение второй стадии сорбции [70].

концентраций не оказывают. Перемещение кривой распределения концентраций на расстояние L_1 вдоль оси абсцисс (рис. II.5) соответствует полному насыщению, т. е. достижению равновесной статической активности слоя поглотителя длиной L_1 . Непосредственно за слоем поглотителя длиной L_0 в первой стадии сорбции и $L_1 + L_0$ — во второй наступает проскок, т. е. появление сорбируемого вещества за слоем поглотителя. Принимается, что в проходящем через стационарный слой поглотителя потоке поверхность равных концентраций является плоскостью, перпендикулярной к направлению движения. Поверхность концентрации проскока называют фронтом сорбции. Кривая распределения концентраций, соответствующая области падения концентраций, называют областью градиента.

Описанный процесс поглощения наглядно иллюстрирует график зависимости количества поглощенного вещества a от длины слоя поглотителя L (рис. II.6). Слой OA — полностью насыщенный или отработавший, слой AB — работающий (соответствует области градиента), а слой BC еще не вступил в работу. На рис. II.6 изображена также зависимость относитель-

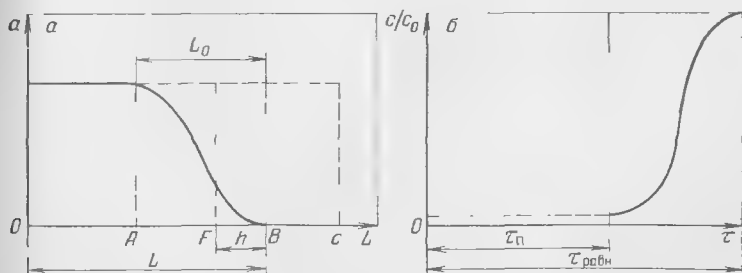


Рис. II.6. Модель фазового равновесия концентрируемых примесей на твердом сорбенте [70]:

a — кривая распределения поглощаемого вещества по высоте слоя поглотителя; $б$ — выходная кривая.

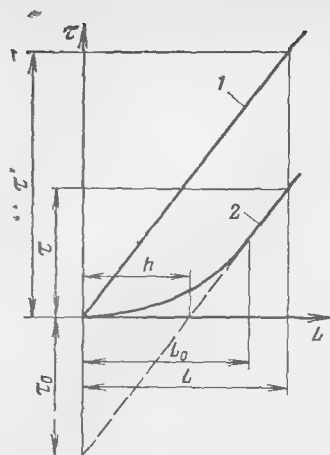


Рис. II.7. Зависимость продолжительности сорбции от длины слоя поглотителя [70]:
1 — теоретическая зависимость при бесконечно большой скорости сорбции; 2 — фактическая зависимость.

ной концентрации c/c_0 потока на выходе из слоя поглотителя от продолжительности поглощения τ (так называемая выходная кривая).

Если бы скорость сорбции была бесконечно велика и поступающее в адсорбент вещество поглощалось мгновенно, то продолжительность поглощения τ' можно было бы вычислить следующим образом. Ко-

личество поглощенного вещества m вычисляют по формулам

$$m = a_0 S L \quad (\text{II.5})$$

$$m = \omega S c_0 \tau' \quad (\text{II.6})$$

где a_0 — равновесная статическая активность; S — поперечное сечение адсорбера; ω — скорость потока воздуха.

Из уравнений (5) и (6) получаем:

$$\tau' = \frac{a_0}{\omega c_0} L \quad (\text{II.7})$$

Следовательно, зависимость времени поглощения (времени защитного действия слоя) от его высоты при бесконечно большой скорости сорбции должна выражаться прямой линией, проходящей через начало координат (прямая 1, рис. II.7). В действительности сорбция не протекает мгновенно, и пары, поступившие в поглотитель, не сорбируются тотчас, а продолжают вместе с потоком воздуха перемещаться вдоль слоя. Поэтому практически продолжительность сорбции, или время защитного действия слоя, будет меньше, чем в случае бесконечно большой скорости сорбции. При конечной скорости процесса зависимость продолжительности сорбции от длины слоя поглотителя выражается прямой 2 (см. рис. II.7), которая параллельна прямой 1, выражающей зависимость времени поглощения от длины слоя поглотителя при бесконечно большой скорости сорбции. Однако прямолинейная зависимость возможна лишь для второй стадии сорбции, т. е. для слоя поглотителя длиной менее L_0 . Как видно из рис. II.7, зависимость времени защитного действия слоя от его длины для первой стадии процесса не выражается прямой линией. Однако при расчетах концентраторов примесей обычно приходится иметь дело со слоями поглотителя, имеющими длину большую, чем длина работающего слоя L_0 .

Время защитного действия τ слоя поглотителя длиной L меньше времени защитного действия τ' для случая бесконечно большой скорости сорбции. Разность $\tau' - \tau$ называют потерей времени защитного действия и обозначают τ_0 :

$$\tau' - \tau = \tau_0$$

В последнее выражение подставляют значение τ' из уравнения (II.7):

$$\tau = \frac{a_0}{\omega c_0} L - \tau_0$$

Окончательный вид уравнения Шилова:

$$\tau = KL - \tau_0 \quad (\text{II.8})$$

где $K = a_0/\omega c_0$.

Величину K называют коэффициентом защитного действия слоя. Уравнение Шилова может быть представлено также в следующем виде:

$$\tau = K(L - h) \quad (\text{II.9})$$

где h — величина, характеризующая неиспользованную статическую активность слоя, называемая «мертвым» слоем.

Уравнение (II.9) называют также уравнением Мекленбурга. Условно принимают, что полностью насыщается лишь слой длиной $L - h$, в то время как слой длиной h остается ненасыщенным.

Это представление о «мертвом» слое наглядно изображено на графике (см. рис. II.6). Если все поглощенное слоем $OB(L)$ количество вещества условно отнести к слою OF (считая его полностью насыщенным), то слой $FB(h)$ остается как бы неиспользованным, или «мертвым» (иногда его еще называют «пустым» слоем). На рис. II.7 ненасыщенный, или неиспользованный, слой h соответствует отрезку, отсекаемому продолжением прямой 2 (пунктирная линия) на оси абсцисс.

Уравнения II.8 и II.9 применимы лишь для второй стадии процесса, т. е. при длине слоя адсорбента больше, чем длина работающего слоя L_0 . Сопоставляя уравнения II.8 и II.9, можно найти связь между потерей времени защитного действия τ_0 и длиной неиспользованного слоя:

$$\tau_0 = Kh \quad (\text{II.10})$$

По значению коэффициента защитного действия K можно судить о времени перемещения области градиента или фронта сорбции. По рис. II.8 для слоя длиной L_1 время защитного или адсорбционного действия будет τ_1 . За время $\tau_2 - \tau_1$ фронт сорбции перемещается на расстояние $L_2 - L_1$

$$K = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\tau_2 - \tau_1}{L_2 - L_1} \quad (\text{II.11})$$

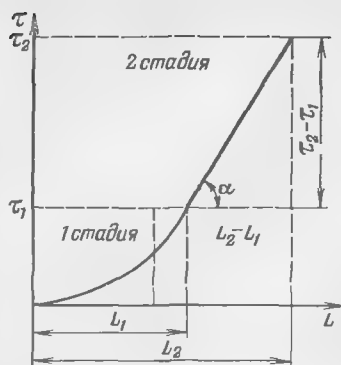


Рис. II.8. Зависимость фактического времени адсорбционного действия от длины слоя поглотителя в первой и второй стадиях процесса сорбции [70].

Таким образом, коэффициент защитного действия выражает время перемещения фронта сорбции на единицу длины слоя поглотителя (во второй стадии процесса, рис. II.8). Величина, обратная коэффициенту защитного действия, выражает скорость и движения

фронта сорбции (в см/мин):

$$u = 1/K \quad (\text{II.12})$$

Уравнение Шилова было выведено на основании ряда указанных выше допущений, и с его помощью возможно лишь приближенное определение длительности адсорбции примесей в поглотителе с твердым сорбентом. Однако благодаря простоте и удобству использования его широко применяют в расчетах оптимальной работы адсорберов.

Дальнейшее развитие теории сорбции применительно к анализу примесей в воздухе и математическая обработка уравнений адсорбции Шилова и Мекленбурга, предпринятая некоторыми исследователями, позволяют более точно предсказать такие количественные процессы, как эффективность сорбции примесей вредных веществ твердыми сорбентами, объем до проскока и емкость сорбента. В основе этих расчетов лежит уравнение массового баланса и теория хроматографических процессов.

Несмотря на существование довольно большого числа работ по оценке различного рода концентрационных устройств для поглощения примесей из воздуха, лишь в немногих из них [68, 156] обсуждаются теоретические характеристики адсорбционных ловушек с точки зрения количественной сорбции примесей. Так, в работе [157] используют метод анализа кривых проскока для изучения влияния скорости потока воздуха, концентрации примесей и их физико-химических свойств на способность адсорбентов к количественной сорбции примесей с помощью некоторых эмпирических закономерностей. Обнаружена корреляция между теплотой адсорбции паров органических веществ на активном угле и временем проскока, что позволяет рассчитать емкость адсорбера и время аспирирования пробы до проскока. Аналогичные закономерности для кривых проскока получены в работе [158], в которой обнаружено, что форма этих кривых для случая адсорбции примесей органических веществ на угле зависит от концентрации адсорбата,

скорости потока воздуха, размеров частиц угля и длины трубки с сорбентом. Теоретические аспекты сорбции примесей рассмотрены также в работах [20, 68, 69].

Экспериментальное исследование динамики сорбции примесей органических соединений (бензол, толуол, диэтиловый эфир, парафиновые углеводороды C_5 — C_7 и хлорметаны) на активном угле было предпринято авторами работ [66, 68]. Смеси микроконцентраций органических веществ создавали в атмосфере азота, который предварительно осушали с помощью цеолита 3А. Фракцию угля зернением 1,0—1,2 мм насыпали в стеклянную трубку диаметром 6 мм, активировали сорбент 10—15 мин при 250—300 °С в токе азота и уплотняли вибратором до насыпной массы $\rho = 0,4$ г/см³. Адсорбционную трубку соединяли с газовым хроматографом и по высотам выходных кривых (кривые проскока, кривые Шилова) на основании преобразованного уравнения Мекленбурга рассчитывали неэффективную высоту слоя сорбента («мертвый» слой) h (см. рис. II.6, а):

$$\tau = K(L - h)$$

где τ — время до проскока (в мин) концентрации адсорбата $c = 0,1 c_0$; c_0 — исходная концентрация, г/м³; размерность L и h — в см.

Полученные результаты позволили построить кривые проскока, которые изображены на рис. II.9. При аспирировании воздуха вдоль слоя сорбента высотой L_1 см и поперечным сечением S см² со скоростью ω мл/мин помещенный на выходе колонки с сорбентом детектор регистрирует концентрацию $c = 0,1 c_0$ в момент τ_1 (точка H_1). В процессе динамической сорбции в тех же самых условиях после колонки с сорбентом высотой L_2 , где $L_2 > L_1$, детектор на выходе регистрирует концентрацию $c = 0,1 c_0$ за время τ_2 (точка H_2) и концентрацию $c = 0,5 c_0$ за время $\tau_2 + \Delta\tau_2$ (точка S_2), где $\Delta\tau_2$ — инкремент времени до проскока (в мин).

При допущении, что вторая стадия динамической сорбции достигнута (см. рис. II.8), получается, что $\Delta\tau_1 = \Delta\tau_2 = \text{const.}$ (см. рис. II.9), т. е. возрастание времени до проскока не является функцией высоты колонки. Поскольку скорость движе-

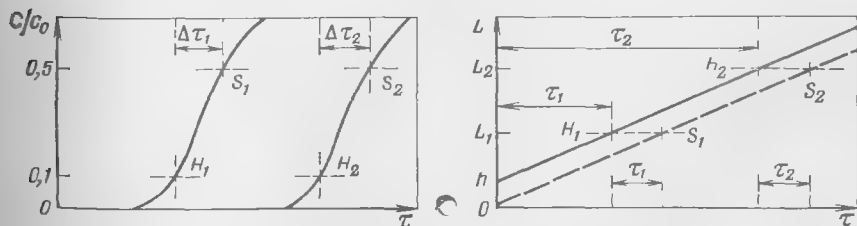


Рис. II.9. Построение кривых проскока [68].

ния фронта сорбции можно записать в виде

$$u = \omega / \rho c c_s \quad (II.13)$$

то для $\Delta\tau$ применимы следующие уравнения:

$$\Delta\tau = Kh = h/u = c_s S \rho h / \omega c \quad (II.14)$$

$$\tau + \Delta\tau = KL = L/u = c_s S \rho L / \omega c \quad (II.15)$$

где c_s — концентрация адсорбата на единицу массы сорбента (в г/г), равновесная с концентрацией c ; ρ — насыпная плотность сорбента, г/мл.

Величина c_s может быть с достаточной точностью вычислена из уравнения Дубинина — Радушкевича [68]:

$$c_s = W_0 d_t \exp \{ -BT^2 / \alpha^2 [\lg(c_0/c)]^2 \} \quad (II.16)$$

где W_0 — объем адсорбата, мл/г; d_t — плотность жидкого адсорбата при температуре T , г/мл; B — константа, K^{-2} ; T — температура адсорбции, K ; α — коэффициент сродства (1); c — концентрация адсорбата в газовой фазе, соответствующая давлению насыщенных паров при температуре T , г/мл.

Уравнения 14 и 15 были использованы для оценки неэффективной высоты колонки h («мертвый» слой) и коэффициента эффективности динамической сорбции K . В работах [66, 68] была изучена зависимость h от типа адсорбата, его концентрации и скорости потока воздуха. Оказалось, что h не зависит от типа поглощаемых веществ (исследовали ди-, три- и тетрахлорметан) и их концентрации, но является нелинейно возрастающей функцией скорости потока, т. е. возрастает с увеличением скорости аспирирования пробы воздуха по закону [68]:

$$h = h_0 Z \omega / (Z \omega + 1) \quad (II.17)$$

где $h_0 = \text{const}$ (предельное значение высоты слоя сорбента в колонке, см; Z — константа неэффективности колонки с сорбентом, мин/мл.

Подставляя соотношение II.17 в уравнение Мекленбурга II.9, получают общую формулу, пригодную для вычисления максимально допустимого времени отбора пробы примесей органических соединений путем динамической сорбции анализируемого воздуха через слой активного угля высотой L и при постоянной скорости потока ω , в течение которого обеспечивается количественное поглощение максимальной концентрации примесей $c = 0,01 c_0$:

$$\tau = (c_s S \rho / \omega c) \{ L - [h_0 Z \omega / (Z \omega + 1)] \} \quad (II.18)$$

В табл. II.5 приведены значения времени до проскока τ для паров органических веществ, концентрируемых на колонке с активным углем, содержащей 225 мг адсорбента (высота слоя сорбента 2 см), при скорости аспирирования пробы от 50 мл/мин до 1 л/мин и $c = 0,01 c_0$.

Аналогично из уравнения II.18 получают выражение минимальной высоты слоя сорбента L , который количественно сорбирует пары концентрации, не превышающей $0,01 c_0$ и при ско-

Таблица II.5. Время до проскака различных растворителей
(ω дано в мл/мин) [68]

Адсорбат	с, мкг/мл	t, мин			
		$\omega=50$	$\omega=250$	$\omega=500$	$\omega=1000$
Дихлорметан	16,0	53,5	9,3	4,1	1,8
Трихлорметан	10,0	138,1	24,0	10,7	4,7
Тетрахлорметан	7,5	234,4	40,7	18,1	7,9
Бензол	3,2	300,4	52,2	23,3	10,1
Толуол	1,1	1006,0	174,8	77,9	33,9
Диэтиловый эфир	18,0	46,4	8,1	3,4	1,6
n-Пентан	17,0	42,8	7,4	3,3	1,4
n-Гексан	5,7	153,5	26,7	11,9	5,2
n-Гептан	1,9	467,2	81,2	36,2	15,8

рости потока ω все же обеспечивает требуемое время отбора пробы τ :

$$L = (c\omega\tau/c_S S\rho) + [h_0 Z\omega/(Z\omega + 1)] \quad (\text{II.19})$$

В табл. II.6 приведены вычисленные по уравнению (II.19) значения минимальной высоты слоя сорбента, необходимой для полного улавливания примесей из воздуха в течение требуемого времени отбора ($\tau=10-60$ мин) и данной скорости анализируемого воздуха ($\omega=500$ мл/мин) на колонке-концентраторе со 113 мг активного угля (высота слоя сорбента 1 см) и $c=0,01$ с₀.

Из уравнения (II.18) можно получить выражение максимально возможной скорости потока анализируемого воздуха, для которой количественная сорбция паров органических веществ концентрации, не превышающей 0,01 с₀, на колонке высотой L обеспечивается для требуемого времени отбора пробы τ :

$$\omega = \{[(c\tau - c_S SLZ\rho + c_S Sh_0 Z\rho)^2 + 4cc_S SLZ\rho]^{1/2} / 2cZ\tau\} + (c_S SLZ\rho - c_S Sh_0 Z\rho - c\tau) / 2cZ\tau \quad (\text{II.20})$$

Таблица II.6. Минимальная высота слоя сорбента при адсорбции паров различных растворителей (τ дано в минутах) [68]

Адсорбат	с, мкг/мл	L, см			
		$\tau=10$	$\tau=20$	$\tau=40$	$\tau=60$
Дихлорметан	16,0	4,9	7,7	14,8	21,4
Трихлорметан	10,0	1,1	3,3	6,1	8,8
Тетрахлорметан	7,5	1,3	2,2	3,8	5,4
Бензол	3,2	1,2	1,8	3,1	4,3
Толуол	1,1	0,7	0,9	1,3	1,7
Диэтиловый эфир	18,0	4,6	8,8	17,0	25,2
n-Пентан	17,0	5,0	9,4	18,4	27,3
n-Гексан	5,7	1,8	3,0	5,5	8,0
n-Гептан	1,9	0,9	1,3	2,2	3,0

Таблица II.7. Оптимальные скорости пробоотбора паров растворителей
(τ дано в минутах) [68]

Адсорбат	c , мг/мл	ω , мл/мин			
		$\tau=20$	$\tau=40$	$\tau=60$	$\tau=120$
Дихлорметан	16,0	355	182	123	62
Трихлорметан	10,0	875	452	307	158
Тетрахлорметан	7,5	1450	748	509	263
Бензол	3,2	1840	948	644	332
Толуол	1,1	5960	3030	2050	1050
Диэтиловый эфир	18,0	310	159	107	54
<i>n</i> -Пентан	17,0	287	147	99	50
<i>n</i> -Гексан	5,7	967	500	343	178
<i>n</i> -Гептан	1,9	2820	1440	981	507

В табл. II.7 приведены вычисленные с помощью уравнения (II.20) оптимальные скорости аспирирования пробы воздуха через колонку с 675 мг активного угля (высота слоя сорбента 6 см) при выбранном времени отбора пробы в интервале 20—120 мин при $c=0,01 c_0$.

Экспериментальное определение времени до проскока по кривым Шилова (см. рис. II.9) и сравнение полученных результатов с вычислениями τ из уравнения (II.18) показало, что расчетный метод позволяет находить время до проскока с ошибкой 10% (отн.). Полученное в работе [68] уравнение (II.18) дает возможность оценить условия количественной (или неколичественной) динамической сорбции примесей в колонке с высотой слоя сорбента до 30 см и при скорости потока 40—4000 мл/мин.

Дискуссия по механизму концентрирования примесей на угле содержится в работах [159, 160], в которых обсуждаются ошибки определения примесей, связанные с пробоотбором, а также условия адсорбции низкокипящих углеводородов на стационарном слое активного угля [160] и зависимость адсорбционной емкости угля от параметров пробоотбора [159]. Существенный вклад в изучение процессов пробоотбора внесли американские исследователи [161]. Полученные в последней работе данные позволяют рассчитать примерное время до проскока примесей органических веществ, концентрируемых на активном угле (табл. II.8). Как видно из табл. II.8, наибольшие расхождения между теорией и экспериментом наблюдаются для полярных соединений, особенно для спиртов. Это очевидно связано со спецификой поверхности угля, для которой характерно отсутствие полярных групп, так что поглощаемые соединения адсорбируются на активных центрах в стенках пор, но не на самой поверхности адсорбента. Электронная структура этих активных центров (мест) определяет сорбцию неполярных соединений за счет физического взаимодействия адсорбат — адсорбент в экзотермическом процессе.

Таблица II.8. Время до проскока паров органических соединений на угле

Соединение	Концентрация (с · 10 ⁻⁴), мг/м ³	Время до проскока, мин		Соединение	Концентрация (с · 10 ⁻⁴), мг/м ³	Время до проскока, мин	
		изме- рено	вычис- лено			изме- рено	вычис- лено
Ацетон	458	9	13	Толуол	35	198	214
	48	28	38		4	330	801
н-Гексан	263	44	20	Трихлорэтилен	124	75	50
	26	232	66		13	330	178
Диэтиловый	275	22	3	Хлороформ	412	14,5	12
эфир	24	79	9		52	44	39
Изопропанол	144	14	54	Этанол	205	5,5	51
	13	32	206		30	12,5	175
Метанол	446	Очень не- боль- шое	26	Этилацетат	211	26,5	30
					21	91,5	110
	39	2	87				

Небольшое удерживание метанола на активном угле (см. табл. II.8) вынуждает исследователей применять ловушки с необычно большой (200—400 мг) массой адсорбента при решении практически важной задачи определения в воздухе микропримесей очень токсичного метанола. Однако недавно был синтезирован новый и эффективный углеродсодержащий адсорбент, позволяющий эффективно улавливать из воздуха микропримеси метанола [162]. Его получают электрохимическим восстановлением тефлона амальгамой лития при низкой температуре. Интересно, что адсорбционная емкость нового сорбента по отношению к метанолу (1,2 мг/г) почти вдвое выше, чем для гексана и гептана.

Аналогичные закономерности для процесса удерживания примесей при их концентрировании в ловушках с хроматографической насадкой были получены в работах [96, 163]. Общее количество примесей, поглощаемых в служащей ловушкой короткой хроматографической колонке, может быть рассчитано по уравнению [96]

$$m = LSKc_0 \quad (\text{II.21})$$

Поскольку K , а следовательно, и количество сорбируемых примесей зависят от температуры, в процессе пробоотбора и обработки пробы следует поддерживать постоянную температуру. Объем V до проскока в этом случае можно вычислить по уравнению

$$V = V_R \left[1 + \sqrt{\frac{8 \ln \beta \omega}{L}} \right] \quad (\text{II.22})$$

где V_R — удерживаемый объем определяемого вещества в хроматографической колонке; β — коэффициент массопередачи (кинетический коэффициент).

Исследование механизма удерживания примесей в ловушках, заполненных сорбентом с химически связанными стационарными фазами, выполнено в работе [163]. Применение хроматографической теории к объяснению механизма сорбции примесей в ловушках с хроматографической насадкой позволила предсказать возможность использования таких концентраторов для анализа широкого круга загрязнителей воздуха [20, 163].

Механизм сорбции примесей на силикагеле подробно изучен в работе [164]. Полярный характер этого адсорбента, обусловленный наличием на его поверхности силанольных групп ($\text{Si}-\text{OH}$), является причиной сильного взаимодействия силикагеля с полярными соединениями, например аминами. Неполярные вещества типа нормальных алканов не испытывают такого притяжения к активным центрам поверхности силикагеля и адсорбируются на нем за счет ван-дер-ваальсовых сил путем капиллярной конденсации. Степень адсорбции соединения на силикагеле является функцией полярности, и существует корреляция между теплотой адсорбции вещества и дипольным моментом (или диэлектрической проницаемостью его молекулы), которая иллюстрируется данными табл. II.9.

По мнению автора работы [20], некоторые факторы особенно благоприятствуют адсорбции примесей на силикагеле: 1) сильное взаимодействие между полярными группами и сильными донорами электронов, такими, как кислород- и азотсодержащие соединения, эфиры и амиды; 2) наличие мультиполярных групп, дающих возможность многочисленных взаимодействий в системе адсорбат—адсорбент; 3) низкая температура адсорбции; 4) высокая молекулярная масса адсорбируемых примесей.

Наличие факторов, противоположных указанным выше, делает адсорбцию на силикагеле минимальной. Адсорбция на силикагеле снижается в присутствии ионов щелочных металлов, но особенно сильно эффективность адсорбции может уменьшиться при конкурентной сорбции полярных адсорбатов, таких, например, как пары воды.

Для практического выбора условий сорбции примесей полярных соединений на силикагеле можно воспользоваться уравнением, полученным в работе [164] для случая сорбции аминов. Этим способом можно вычислить адсорбционную ем-

Таблица II.9. Теплоты адсорбции веществ различной полярности [20]

Соединения	Теплота адсорбции, Дж/см ² ·10 ⁻⁷	Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	Дипольный момент, Д
n-Октан	5	1,95	0
Циклогексан	11	2,02	0
Бензол	31	2,28	0
Метанол	140	33,60	1,70
Вода	143	80,40	1,85

Таблица 11.10. Сорбенты для концентрирования из воздуха примесей органических и неорганических соединений [19, 20, 69, 71, 88, 114]

Соединения	Активный уголь и углеродсодержащие сорбенты	Пористые полимеры	Силикагель	Газохромотографические насадки	Оксид алюминия	Молекулярные сита	Хемосорбенты
Углеводороды							
насыщенные	+	+	+	+			
метан	+	+			+		
этан	+		+				
ненасыщенные	+		+				
этилен	+						
ацетилен	+		+				
алициклические	+	+	+	+			
ароматические	+	+	+	+			
полиароматические	+	+		+			
Спирты							
насыщенные	+	+	+	+			
ненасыщенные	+	+					
ароматические		+					
аминоспирты					+		
фенолы	+	+	+				+
Альдегиды							
насыщенные		+	+	+	+	+	
ненасыщенные	+	+	+				
ароматические				+			
Кетоны	+	+	+	+			
Кислоты карбоновые	+	+		+			+
Эфиры сложные	+	+	+	+			
Эфиры простые							
насыщенные	+	+		+			
ненасыщенные	+						
ароматические		+					
Органические оксиды	+	+					+
Галогенорганические соединения							
алкилгалогениды	+	+	+	+			
арилгалогениды	+	+	+	+			
хлорсодержащие пестициды		+	+	+			
Азотсодержащие органические соединения							
алкиламины		+	+				
алициклические амины		+					+
ароматические амины	+	+	+	+			+
азосоединения		+					
гидразины			+				+
нитраты	+	+					
нитрилы	+	+					
нитросоединения (алифатические)	+	+					
нитросоединения (ароматические)	+	+		+			
нитрозамины		+					
Органические соединения серы							
меркаптаны	+	+		+			
алкилсульфиды	+	+	+				
алкилсульфонаты		+					
алкилсульфаты		+					

Соединения	Активный уголь и угле- родсодержа- щие сорбен- ты	Пористые по- лимеры	Силикагель	Газохрома- тографиче- ские насадки	Оксид алю- миния	Молекуляр- ные сита	Хемосорбен- ты
Фосфорорганические соединения	+	+					
Фосфорсодержащие пестициды		+	+				
Органосиликаты			+				
Гетероциклические соединения							
азотсодержащие	+	+	+	+			
кислородсодержащие	+	+					
азот- и серасодержащие		+		+			
Металлорганические соединения							
свинца	+			+			
ртути				+			
олова			+				
Неорганические соединения							
аммиак	+		+				
оксид углерода						+	
диоксид углерода	+		+				
дисульфид углерода	+	+					+
карбонилсульфид	+		+				
хлорциан	+						
циановодородная кислота	+	+					
фтороводородная кислота и фториды	+						+
сероводород	+	+	+	+			
иод	+					+	
хлор	+						
бром	+						
хлорид ртути				+			
ртуть	+						
оксид азота	+					+	
диоксид азота	+	+	+				+
оксид азота N ₂ O	+		+			+	
фосген	+						
фосфин		+	+				+
фосфор (белый)		+	+				
диоксид серы		+	+	+		+	
гидразин		+					
мышьяк и его соединения	+						
аэрозоли металлов							+

кость ловушки с силикагелем в зависимости от исходной концентрации адсорбата и скорости потока воздуха.

Аналогичные закономерности установлены и для случая сорбции примесей из воздуха на пористых полимерных сорбентах, которая для умеренно полярных и неполярных соединений происходит на 99% [165]. Авторы последней работы вывели уравнение для расчета максимального объема воздуха, который может быть отобран в зависимости от объема удерживания анализируемых соединений, определяемого свойствами полимерных сорбентов. Так, лишь 0,75 объема удерживания соединения можно уловить концентратором с эффективно-

стью 30 теоретических тарелок (тт), около 58 тт требуется для полного поглощения веществ с объемом удерживания 0,88, а ловушка эффективностью 147 тт способна извлечь из воздуха не менее 0,92 объема удерживания примесей токсичных веществ. Эффективность концентрирования на пористых полимерах некоторых полярных соединений очень низкая. Лишь 0,01 объема удерживания *трет*-бутанола может быть отобрана на тенаксе, хромосорбе 101 или порапаке Р из-за размывания хроматографической зоны этого соединения.

Адсорбционная способность тенакса, порапаков и полимерных смол к галогенуглеводородам изучена в работах [88, 166]. Для определения максимального эффективного объема колонки авторы пользовались экстраполяцией линейного отношения между удельным объемом удерживания примесей и обратной температурой хроматографической колонки с пористыми полимерными сорбентами в качестве насадки. Однако определение объема удерживания с помощью газовой хроматографии дает результат, отличающийся от результатов экстраполяции [166].

В табл. II.10 собраны примеры применения твердых сорбентов для улавливания и концентрирования из воздуха примесей органических и неорганических веществ. Уголь адсорбирует большинство органических соединений. Загрязнители осового характера, такие, как амины и тидразины, тоже адсорбируются углем, но не десорбируются. На активный уголь почти не улавливают примеси неорганических веществ. Для этой цели чаще других сорбентов используют силикагель и молекулярные сита. Пористые полимеры, силикагель и хроматографические насадки используют для отбора многих примесей различных органических веществ, включая многие полярные вещества типа аминов и спиртов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОБООТБОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ПРИМЕСЕЙ

В практике анализа воздуха к теоретическим расчетам для выбора сорбентов обращаются пока еще сравнительно редко. Большинство исследователей, к сожалению, ограничивается лишь фактом наличия или отсутствия проскока в используемой сорбционной системе. Иногда прибегают к выбору условий пробоотбора на основании хроматографических измерений объемов удерживания концентрируемых примесей и построения линейных зависимостей хроматографических характеристик от температуры колонки ($\lg V_R - 1/T$). Нужные для практической работы значения V_R получают экстраполяцией до значений объемов удерживания при обычной температуре (18—20 °C). Однако такой подход к оценке сорбентов недостаточно корректен. При этом не учитывается влияние многочисленных внешних факторов (влажность воздуха, скорость потока, явления соадсорбции примесей и т. д.), а при экстраполяции данных, как уже отме-

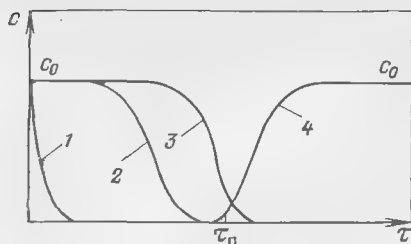


Рис. II.10. Концентрационное распределение примесей в твердом сорбенте в процессе сорбции [69]:

1—3 — кривые распределения; 4 — кривая проскока.

чалось выше, точность определения сорбционной емкости адсорбера невысока. Метод компиляции литературных данных из существующей информации по вопросам пробоотбора также не может служить достаточно надежным средством для выбора селективного и эффективного сорбента, так как слишком многочисленны варианты влияния различных факторов на концентрирование непроверенных веществ и их смесей [69].

Для концентрирования примесей из воздуха необходимо учитывать все факторы, влияющие на эффективность отбора пробы, особенно при длительном отборе. С этой целью следует рассмотреть модель процесса отбора пробы на твердый сорбент в концентрационной трубке с двумя слоями сорбента, которую наиболее часто используют за рубежом при концентрировании примесей на активный уголь. Первая секция такой колонки ($\frac{2}{3}$ ее длины) содержит обычно 100 мг угля, а вторая ($\frac{1}{3}$ длины) служит для определения проскока и содержит 50 мг угля.

При аспирировании через такую колонку пробы воздуха с концентрацией анализируемого соединения c_0 в начальной стадии процесса сорбции соединение распределяется по первой секции сорбента, как показано на кривой распределения (кривая 1 на рис. II.10). После продолжительной сорбции эта секция становится насыщенной, т. е. устанавливается равновесие и скорости сорбции и десорбции паров равны (кривая 2). Сорбционный фронт движется вдоль первой секции трубки и собирается во второй (задней) секции. Если концентрирование продолжительно во времени, то равновесная зона удлиняется и соединение начинает проскакивать через концентрационную трубку за время τ_n (кривая 3). Проскок (кривая 4) является причиной появления анализируемого соединения на выходе из концентратора, и когда весь сорбент насыщен, концентрация на выходе из трубки приближается к концентрации c_0 на входе в нее.

Проскок определяется по обнаружению анализируемого соединения на выходе из концентрационной трубки (в процентах от исходной концентрации c_0). В практике пробоотбора проскок, по данным NIOSH, обычно составляет около 5% [20]. Объем до проскока (в л) является произведением скорости отбора пробы ω на время отбора τ , его используют для более

корректной оценки эффективности сорбции примесей. Существует примерное (приближенное) правило, согласно которому не происходит значительной потери анализируемого вещества, если в $\frac{1}{3}$ задней секции трубки находится менее 10% общего количества сконцентрированного вещества. Если же это количество возрастает до 25%, то потери вещества при концентрировании считаются наиболее вероятными [69]. Ниже обсуждаются факторы, влияющие на эффективность концентрирования примесей на твердых сорбентах. Вклад каждого фактора зависит от специфичности сорбента и сорбата.

Свойства соединения. Влияние свойств токсичных примесей на эффективность сорбции рассмотрено в работах [20,164]. Однако ясности в этом вопросе нет, существует мнение [69], что иногда легче получить экспериментальные данные о сорбируемых примесях, чем найти однозначные сведения в опубликованной литературе. Некоторое представление о влиянии природы анализируемых примесей на их сорбцию может дать графическая зависимость объема (или времени) до проскока от физических свойств соединений (рис. II.11), полученная экспериментально или взятая из литературных данных. Как видно из рис. II.11, вплоть до 120°C время до проскока линейно растет с ростом температуры кипения сорбируемых на активном угле соединений [69]. Пользуясь этой корреляцией, можно на основании температуры кипения неизвестных веществ сделать некоторые предположения о механизме их сорбции и времени до проскока, учитывая также влияние других факторов.

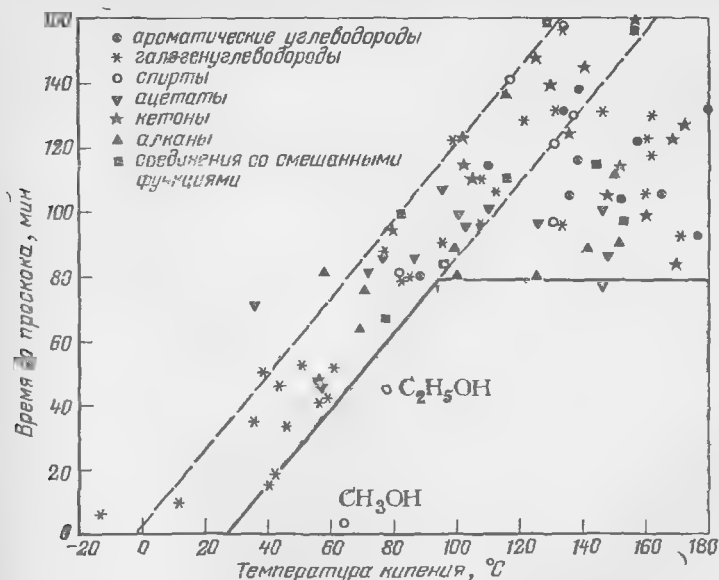


Рис. II.11. Зависимость времени до проскока примесей органических соединений на активном угле от температуры кипения [69].

*Таблица II.11. Сорбционно-десорбционные системы
для анализа примесей [9, 69]*

Сорбент	Растворитель-экстрагент	Типы анализируемых соединений
Активный уголь	Сероуглерод, метилхлорид, эфир (иногда с добавкой 1 % метанола или 5 % изопропанола)	Наиболее широко используемый сорбент для смеси летучих органических соединений: метилхлорид, винилхлорид, алифатические и ароматические углеводороды, ацетаты, кетоны, спирты, хлорированные алифатические углеводороды и т. д.
Силикагель	Метанол, этанол, диэтиловый эфир, вода	Высококипящие и полярные соединения: спирты, фенолы, хлорфенолы, хлорбензолы, алифатические и ароматические амины, кислоты и др.
Активный оксид алюминия	Вода, диэтиловый эфир, метанол	Высококипящие и полярные соединения, которые трудно извлекаются из силикагеля: спирты, гликоли, кетоны, альдегиды, аминоспирты, феоксисукусные кислоты и т. д.
Пористые полимеры (амберлит ХАД-2, тенакс, хромсорбы 101, 102, 106, поропакс N и Q, полисорбы)	Эфир, гексан, дисульфид углерода, спирты	Широкий круг соединений: фенолы, кислоты и основные органические вещества, многофункциональные органические соединения и др.
Карбонизированные резины (углеродсодержащие полимеры): саранский уголь, карбосивы В и S, амберсорбы ХЕ-340, ХЕ-347, ХЕ-348	Эфир, гексан	Высоколетучие соединения (часто лучше, чем активный уголь): метилхлорид, винилхлорид, хлороформ, диметиловый эфир, углеводороды C_1-C_8 и др.
Химические связанные хроматографические насадки	Эфир, гексан, метанол	Высококипящие соединения, пестициды, гербициды, полиароматические соединения и др.
Импрегнированные сорбенты (сорбеиты, покрытые химическими реагентами)	Термодесорбция	Соединения, содержащие функциональные группы, и соединения, обладающие специфическими химическими свойствами

Некоторые исследователи пытаются получить сведения о механизме и значениях сорбции примесей на основании хроматографического определения удельного удерживаемого объема исследуемых веществ. Однако эти данные не являются надежными, поскольку у разных авторов они различаются иногда на 1—2 порядка [20]. Анализ значений сорбции примесей ловушками с полимерными сорбентами показал, что при концентрировании однотипных соединений (например, соединений гомологического ряда) наиболее летучие компоненты (дихлорметан,

хлороформ, тетрагидрид углерода) имеют наименьший удерживаемый объем [84].

Природа сорбента. При рассмотрении селективности сорбента и ее влияния на эффективность концентрирования одновременно следует учитывать и степень десорбции примесей после концентрирования. Часто необходим компромисс для получения приемлемой сорбционной системы. Некоторые из таких систем перечислены в табл. II.11.

Как видно из табл. II.11, некоторое перекрывание областей сорбции приведенных сорбентов делает возможным выбор наиболее подходящей системы пробоотбора при улавливании смесей веществ.

В известном приближении, τ для примесей органических соединений на угле в значительной мере зависит от температуры кипения соединений, а на полярных сорбентах (силикагель и оксид алюминия) — от полярности концентрируемого соединения. При сорбции на пористых полимерах, таких, как тенакс и эмберлит ХАД-2, наиболее важны температура кипения примесей и способность их молекул к поляризации. Следует помнить, что выбор сорбента является компромиссом между сорбционными и десорбционными свойствами данного химического соединения. Например, уголь является отличным сорбентом для многих соединений, в то время как десорбция с угля для большинства из них сильно затруднена.

Трудной задачей является выбор сорбента для улавливания из воздуха микропримесей такого токсичного вещества, как метанол. Для этой цели используют силикагель, концентрационные трубки с большим количеством активного угля (200—300 мг) или оказавшийся селективным по отношению к метанолу цеолит 3А. Однако ни один из этих сорбентов не является идеальным. Последнее обстоятельство объясняется, очевидно, строением и свойствами этого токсичного химического соединения. Интересно, что из всех полимерных пористых сорбентов (ППС) метанол лучше всего удерживается полярными порапаком Т и хромсорбом 107 [167]. Объемы до проскока MeOH на этих сорбентах равны 3,60 и 3,25 л/г, тогда как для других соединений (углеводородов, эфиров, альдегидов, аминов и хлоруглеводородов) они в 4—5 раз больше. Возможно, что для этой цели найдет применение упоминавшийся выше новый углеродсодержащий адсорбент на основе тефлона [162]. Обладая высокой удельной поверхностью (около 800 м²/г) и значительной термостабильностью (верхний температурный предел использования 290 °С), этот адсорбент пригоден для концентрирования из воздуха микропримесей полярных соединений (метанол и этанол) и углеводородов. Адсорбционная емкость адсорбента на основе тефлона по отношению к метанолу составляет 1,184 мг/г, а для этанола она лишь немногим меньше — 1,012 мг/г. Ловушка с таким наполнителем будет предпочтительнее сорбировать спирты, так как для *n*-пара-

финовых углеводов ее сорбционная емкость не выше 0,6—0,69 мг/г. Сконцентрированные на тефлоновом сорбенте спирты можно вытеснить из концентрационной трубки нагреванием до 277 °С. Этот адсорбент успешно применяют для определения микропримесей токсичных органических соединений (в числе которых метанол) в атмосфере экспериментальных биологических контейнеров.

Таким образом, разумный выбор подходящего сорбента для улавливания из загрязненного воздуха примесей токсичных соединений определяется множеством различных факторов, из которых в первую очередь важны свойства исследуемых соединений, природа сорбента и возможность полного извлечения примесей из сорбента после концентрирования. Правда, при этом следует учитывать и такие уже упоминавшиеся факторы, как предварительная обработка (активация) сорбента и его количество. В общем случае, если количество сорбента увеличить вдвое, объем до проскока тоже удваивается [69, 150]. Этот прием иногда успешно используют при улавливании плохо сорбирующихся соединений, например метанола на активном угле [15]. Активация сорбента очень сильно влияет на эффективность поглощения примесей. Например, по эффективности сорбции различаются не только активные угли, но и отдельные партии одного и того же угля [167, 168].

Если исключить хемосорбенты, то селективность твердых сорбентов в общем случае невысока. Как правило, каждый из них способен сорбировать из воздуха довольно много примесей паров органических соединений и некоторые неорганические газы [15, 19]. И если для объяснения сродства силикагеля к полярным соединениям существует приемлемая теория (полярные силанольные группы на поверхности адсорбента) [164], то механизм селективной сорбции примесей некоторых соединений на углеродсодержащих и полимерных сорбентах пока не ясен. Трудно говорить о специфичности сорбентов при анализе многокомпонентных смесей токсичных соединений загрязненного воздуха, поскольку все они в большей или меньшей степени сорбируют органические соединения разных классов. Однако о некотором сродстве сорбентов к тем или иным соединениям можно судить на основании экспериментальных данных. Так, тенакс лучше других пористых полимеров улавливает хлоруглеводороды, фенолы и ароматические углеводороды [79, 166], порapak N более эффективно задерживает примеси кислородсодержащих органических веществ и алифатические галогенуглеводороды [79, 83], а полярные порapakи типа R используют для улавливания паров аминов и инсектицидов [83]. Хромосорб 103 незаменим при улавливании из воздуха одорантов различной природы [169].

Интересные сведения о влиянии природы адсорбента на сорбцию примесей получены в работе [170], в которой обнаружена корреляция между объемом микропор угля и количест-

вом адсорбированного стирола. Оказалось, что эффективность адсорбции не зависит от площади поверхности и структуры адсорбента, но обусловлена пространственным соответствием молекул стирола порам угля. Очевидно, подобный стерический эффект влияет на аномально большую емкость по отношению к метанолу активного угля, полученного восстановлением тефлона [162]. Последний адсорбент с площадью удельной поверхности 800 м²/г во много раз превосходит по сорбционной емкости к метанолу все другие типы активных углей. С другой стороны, остается неясным механизм улавливания токсичных паров метанола цеолитом 3А, в то время как примеси других органических соединений вовсе не задерживаются этим адсорбентом.

При уменьшении размера частиц сорбента (при постоянной массе адсорбционной трубки) эффективность сорбции увеличивается, так как увеличивается площадь поверхности [159]. Степень извлечения примесей токсичных веществ из воздуха на основании результатов, полученных разными исследователями, иллюстрируется данными табл. II.12 и II.13.

Углеродные молекулярные сита (карбосивы) эффективно улавливают углеводороды (в том числе и низкокипящие) и хлоруглеводороды, но они не эффективны для адсорбции более полярных соединений, например этанола и ацетона, степень

Таблица II.12. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений активным углем [20]

Соединение	Эффективность сорбции, %	Соединение	Эффективность сорбции, %
Бензол	89—102	Этилметилкетон	67—82
Толуол	74—105	Диоксан	99
м-Ксилол	95—96	Дихлорметан	89—97
Этанол	90	Хлороформ	100—103
н-Бутанол	66—100	Тетрахлорид углерода	95—109
Ацетон	80	Дихлорэтилен	96—98 †
		Трихлорэтилен	96—106

Таблица II.13. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений активным силикагелем [20]

Соединение	Эффективность сорбции, %	Соединение	Эффективность сорбции, %
Бензол	95—100	Дихлорметан	100
Толуол	96—100	Хлороформ	82
м-Ксилол	95—104	Тетрахлорид углерода	85—100
н-Бутанол	97	Дихлорэтилен	100
Этилметилкетон	97	Трихлорэтилен	94—100
Этилацетат	92—93	Анилин	91
		Нитробензол	93

поглощения которых не превышает 3—5% [171]. Для пористых полимеров таких данных значительно меньше. Тенакс GC количественно поглощает бензол, толуол, этилацетат и *n*-бутанол, но улавливает лишь 68% ацетона, 80% диэтиламина и только 1% этанола [171], хотя для ацетона поглощение может достигать 97%, а *o*-крезол и дифениламин улавливаются на 90—93%. Эффективность сорбции паров эпоксидов, β -лактонов, сульфонов, нитрозаминов, альдегидов, нитросоединений и хлоралкиловых эфиров на тенаксе и хромосорбе выше 90% и сохраняется неизменной даже при скорости аспирирования воздуха 9 л/мин [100].

Полихлорбифенилы извлекаются из воздуха амберлитом ХАД-2 на 83—97% [89], а степень сорбции пестицидов хромосорбом 102, тенаксом или пенополиуретаном достигает 78—100% [81, 87]. Предельная сорбционная емкость пористых полимерных сорбентов растет в ряду: ХАД-1 $\approx$ тенакс GC < порапак Р $\ll$ ХАД-2 < порапак Q < ХАД-7 < ХАД-4 [88]. Недостатком почти всех твердых сорбентов, в том числе и полимерных, является неполное улавливание низкокипящих соединений.

Проба может быть более представительной, если поместить в ловушку порапак или тенакс в комбинации с углеродсодержащим полимером амберсорб ХЕ-340, который хорошо задерживает примеси легколетучих веществ [72]. Ловушку для улавливания из воздуха смесей токсичных соединений неизвестного состава предложили авторы работы [73]. Им удалось добиться практически полного поглощения из воздуха примесей органических соединений различной молекулярной массы в концент-

Таблица II.14. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений пористыми полимерами [79]

Сорбент	Концентрация (с $\cdot 10^{-4}$), %	Эффектив- ность сорб- ции, %	Сорбент
Уксусная кислота	10	95—101	Порапак N
Бензол	10	99—105	Порапак N
Бензилхлорид	1	83—93	Порапак N
Бис(хлорэтиловый) эфир	5	98—106	Порапак N
<i>n</i> -Бутанол	50	100—102	Порапак N
Бутилбензилфталат	5	91—96	Тенакс GC
Диметилацетамид	10	102—114	Тенакс GC
Дихлорпропан	75	94—101	Порапак N
Дихлорпропен	75	88—89	Порапак N
<i>m</i> -Ксилол	100	101—102	Порапак N
Метиленхлорид	200	91—98	Порапак N
Монохлорбензол	75	102—104	Порапак N
<i>p</i> -Нитроанилин	1	93—96	Тенакс GC
ПХБ (Ароклор 1016)	5	91—114	Тенакс GC
Стирол	100	92—101	Тенакс GC
Толуол	100	100—101	Порапак N
Трихлорэтилен	100	93	Порапак N
Триэтиламин	25	98—101	Порапак N
Фенол	5	93—94	Тенакс GC

*Таблица II.15. Объемы до проскака для различных соединений
(в л/100 мг) [152, 153]*

Соединение	Активный уголь	Тенакс GC	Соединение	Активный уголь	Тенакс GC
Толуол	23,1		Тетрахлорэтилен	33,2	
Стирол	29,1		Хлорбензол		30
Этилметилкетон	8,2	2	Анилин		98
Метилхлороформ	5,8		Нитрометан		4
Трихлорэтилен	11,9	5			

раторе с тенаксом GC, хромосорбом 106 и амберсорбом ХЕ-340. Такая ловушка минимально задерживает пары воды, азот, кислород и диоксид углерода. Эффективность улавливания пористыми полимерами микропримесей загрязнений демонстрируют данные табл. II.14.

Как видно из табл. II.14, пористые полимерные сорбенты практически полностью поглощают содержащиеся в воздухе пары кислород-, хлор- и азотсодержащих токсичных веществ, а также углеводороды и некоторые высококипящие соединения. Точность пробоотбора *m*-ксилола и фенола несколько выше для пористых полимеров, чем для активного угля [79]. В первом случае она составляет $\pm 25\%$ от истинной концентрации при 95% доверительной вероятности.

Существуют определенные корреляции между объемом до проскака и сорбционной емкостью ловушки с адсорбентом. В табл. II.15 представлены результаты измерения объемов до проскака на активном угле и тенаксе GC.

Для некоторых соединений наиболее часто отбираемый объем воздуха 10 л слишком велик для ловушки, содержащей лишь 100 мг адсорбента [20]. Кроме того, замечено, что объем до проскака различных хлорсодержащих органических соединений меняется при использовании активного угля [172]. Вместо объема до проскака иногда используют сорбционную емкость пробоотборника (сорбента), которая может служить своеобразным индикатором и показывать, происходит ли проскачок, если количество сконцентрированного соединения приближается к емкости ловушки для данного вещества. Это положение подтверждается данными NIOSH, представленными в табл. II.16.

Таблица II.16. Сорбционная емкость пробоотборника с активным углем для улавливания паров органических соединений [20]

Соединение	Емкость сорбента, мг/г	Соединение	Емкость сорбента, мг/г
Бензол	60	Дихлорметан	45
Толуол	280	Тетрахлорэтан	210
Стирол	145	Метилхлороформ	110
Этилметилкетон	90	Трихлорэтилен	100

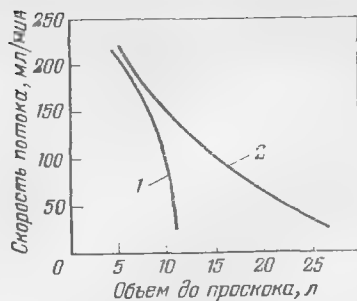


Рис. II.12. Зависимость эффективности сорбции примесей винилхлорида на активном угле от скорости аспирирования воздуха [69]:

1 — уголь из кокосового ореха; 2 — саранский уголь.

Скорость потока воздуха. Скорость анализируемого воздуха через трубку с сорбентом должна быть такой, чтобы необходимый для количественного определения объем воздуха отобрать эффективно и в оптимальное время. Если скорость слишком высока, возрастает сопротивление сорбента, и время нахождения примесей вредных веществ в трубке с сорбентом может быть слишком коротким для эффективной адсорбции. Обычно скорость пробоотбора устанавливают от 100 мл/мин до нескольких литров в 1 мин. Очень высокие скорости, например 800 л/мин, используют для аспирирования воздуха через блоки из полиуретановой пены при определении очень низких концентраций пестицидов в атмосферном воздухе.

Влияние скорости потока на эффективность сорбции примесей изменяется с сорбентом. Одна из важнейших характеристик концентрационной колонки — неэффективная высота колонки — возрастает с увеличением скорости потока воздуха через сорбент [68]. Иногда при достижении оптимальной скорости отбора пробы не наблюдается увеличения объема до проскока с понижением скорости потока [69]. В других случаях эффективность сорбции непрерывно возрастает, как показано на рис. II.12. Максимальная эффективность поглощения примесей для угля из кокосового ореха достигается при скорости 100 мл/мин, в то время как для саранского угля эффективность непрерывно растет. Весьма важным условием при сравнении результатов сорбции примесей, полученных на трубках различных размеров, является линейность скорости потока воздуха при прочих оптимальных условиях пробоотбора. В общем случае адсорбционная емкость трубки с углем увеличивается с уменьшением линейной скорости воздуха [159].

Объем отобранного воздуха. Адсорбционная колонка действует как хроматографическая колонка, и под влиянием потока воздуха примеси загрязнителей будут двигаться вдоль колонки. Объем воздуха, который пропущен через колонку, когда сорбируемые примеси начинают выходить из колонки, соответствует объему до проскока. Этот объем является функцией природы адсорбируемого соединения и адсорбента, и обычно летучие соединения имеют очень небольшой объем до проскока.

Для количественного анализа объем воздуха должен быть таким, чтобы обеспечить достаточное количество определяемого вещества для его надежного определения выбранным методом. Этот объем можно вычислить, например, по уравнению [11]:

$$V = C/\text{ПДК} \quad (\text{II.23})$$

где C — предел обнаружения вещества, мг; ПДК — максимальная разовая предельно допустимая концентрация, мг/м³.

Однако объем пробы воздуха, вычисленный по уравнению (II.23), является необходимым, но часто далеко не оптимальным. Для получения оптимального значения следует учитывать множество факторов, влияющих на сорбцию примесей на сорбентах. Идеально объем отобранного воздуха должен быть меньше объема до проскока наиболее летучих соединений пробы. В тех случаях, когда это невозможно, можно внести поправку на основании предварительного определения эффективности адсорбции примесей. Объем пробы воздуха обычно составляет несколько литров, а чаще всего он равен примерно 10 л. При определении очень низких концентраций загрязнителей в атмосфере обычно отбирают гораздо большие объемы воздуха, чтобы накопить в ловушке достаточное для достоверного определения количество вещества.

Температура концентрирования. Хотя адсорбция возрастает при понижении температуры, на практике бывает неудобно применение низких температур непосредственно на месте отбора пробы, а часто возникает также опасность возможного заморзания паров воды и даже диоксида углерода. Последнее обстоятельство выводит из строя ловушку для улавливания примесей. Поэтому главные (целевые, наиболее токсичные) компоненты пробы, за исключением легколетучих соединений, должны сорбироваться с высокой эффективностью при температуре окружающей среды. Охлаждаемые ловушки с сорбентом применяют многие исследователи для улавливания низкокипящих соединений, причем степень охлаждения в зависимости от состава и температуры кипения примесей может сильно колебаться. Для извлечения из атмосферы низких концентраций углеводородов температура может колебаться от -60 до -120 °C.

При увеличении температуры уменьшается объем до проскока. Для активного угля на каждые 10 °C возрастания температуры ловушки с сорбентом время до проскока будет уменьшаться примерно на $1-10\%$ [69]. Методы определения надежности адсорбента, а также данные о зависимости времени хранения пробы от температуры и влажности воздуха приведены в работах [9, 20].

В процессе хранения пробы происходит миграция сорбированных соединений из фронтальной секции трубки в заднюю



Рис. II.13. Зависимость эффективной длины слоя сорбента от коадсорбции [69].

(см. рис. I.II). Для легколетучих соединений после установления равновесия в задней секции может находиться до 33% вещества пробы [167]. Это ко-

личество может быть уменьшено охлаждением пробы или разделением задней и фронтальной секций [20].

Влажность воздуха. Увеличение влажности приводит к уменьшению объема до проскока [88, 159]. Этот эффект обусловлен свойствами сорбента и сорбата. Уменьшения объема пропускаемого воздуха и скорости потока несколько уменьшают это влияние [152]. Хотя на угле сорбируется лишь небольшое количество воды, высокое процентное отношение концентраций молекул воды и анализируемого вещества сильно влияет на равновесный процесс сорбции — десорбции примесей и иногда увеличивает проскок до 50% [167]. Еще больший эффект наблюдается для очень низких концентраций сорбата при высокой влажности анализируемого воздуха. Полярные сорбенты, такие, как силикагель или оксид алюминия, адсорбируют пары воды гораздо сильнее, чем большинство органических соединений. Это не только непрерывно понижает эффективную длину сорбционной трубки, но и приводит к десорбции уже сорбированных соединений. Последний эффект следует рассматривать в зависимости от коадсорбции примесей.

Сoadсорбция. Рассмотренные выше закономерности динамической сорбции примесей на твердых сорбентах были выведены для индивидуальных загрязнителей воздуха. Если же сорбируются два соединения или более, то соединения, удерживаемые сильнее будут замещать в сорбенте менее прочно удерживаемые на его поверхности вещества. Это приведет к уменьшению эффективной длины слоя сорбента (рис. II.13), т. е. к понижению сорбционной емкости ловушки. Изменение объема до проскока из-за присутствия в анализируемой смеси других загрязнителей иллюстрируется рис. II.14, на котором изображен фронтальный анализ трех типичных для воздуха соединений [173]. Эффект понижения активности сорбента наблюдается особенно сильно для соединения с «промежуточным» объемом до проскока (*n*-пентан) из-за конкурентной сорбции диэтилового эфира и *n*-гексана. Первое из этих двух соединений меньше влияет на изменение сорбции *n*-пентана, поскольку оно элюируется раньше, чем *n*-гексан. Для данных соединений при заданной концентрации можно вычислить содержание того или иного соединения на поверхности адсорбента, зная объемы до проскока индивидуальных веществ и объемы до проскока при

сорбции смеси. Количество сорбированного соединения соответствует площади между сплошной кривой и линией, проведенной через точки перегиба *A*, *B* и *B* этой кривой.

На полярных сорбентах (силикагель, оксид алюминия) соединения с наибольшей диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом удерживаются наиболее сильно [69]. Из неполярных соединений сильнее поглощаются сорбентом соединения с высокой температурой кипения или с большим молекулярным объемом.

Концентрация. Проскок происходит раньше при высоких концентрациях веществ. Для оценки времени до проскока в случае угля можно, очевидно, воспользоваться уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха [69]:

$$\lg \tau = \lg a + b \lg c \quad (\text{II.24})$$

где τ — время до проскока; c — концентрация сорбата; a и b — константы, зависящие от температуры.

Графическая форма уравнения Фрейндлиха представлена на рис. II.15. Как видно из рисунка, существует линейная зависимость логарифма времени до проскока от логарифма концентрации сорбируемого соединения. Эта линия имеет наклон ($b = \lg a$) а $\lg a$ соответствует отрезку, отсекаемому этой линией на оси ординат (например, OA). Кроме того (как следует из этого же рисунка), правая часть уравнения (II.24) уменьшается при увеличении влажности анализируемого воздуха в случае концентрирования микропримесей токсичных веществ. В результате уменьшается $\lg \tau$, т. е. уменьшается объем до проскока и понижается эффективность сорбента.

Некоторые сведения о механизме сорбции примесей можно почерпнуть из зависимостей объема до проскока от концентрации загрязнений при постоянных (рис. II.16) и изменяющихся условиях сорбции (рис. II.17) на карбопаке В и тенаксе GC. Содержание рисунков подтверждает основные выводы проведенной выше дискуссии о влиянии различных факторов (концентрация, влажность, свойства сорбата и сорбента и др.) на сорбции.

Рис. II.14. Фронтальный анализ трех типичных загрязнителей воздуха на колонке с карбопаком В [173]. (пунктирная линия — индивидуальные соединения, сплошная линия — смесь концентрируемых соединений):
1 — диэтиловый эфир.
2 — н-пентан.
3 — н-гексан



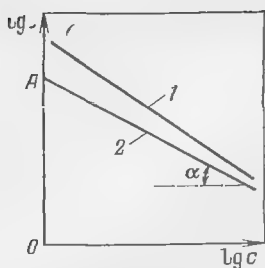


Рис. II.15. Зависимость логарифма времени до проскока от логарифма концентрации примесей при различной влажности анализируемого воздуха [69]:

1 — относительная влажность 20%; 2 — относительная влажность 80%.

онную емкость трубки с сорбентом. Как видно из рис. II.16, на карбопаке В лучше удерживаются соединения с высокой температурой кипения и большой молекулярной массой, например *n*-гептан, хуже всего удерживаются полярные вещества, например диэтиловый эфир. По мнению авторов работы [173], влажность воздуха не влияет на эффективность сорбции примесей на гидрофобных сорбентах, и сорбционная емкость углеродсодержащих сорбентов значительно выше, чем у пористых полимеров. Последнее обстоятельство хорошо иллюстрируется рис. II.17. На тенаксе GC объем до проскока *n*-гексана примерно в 3,5 раза меньше, чем на карбопаке В. В то же время линейная зависимость объема до проскока *n*-гексана на карбопаке В от концентрации этого углеводорода в аспирируемом воздухе, как показано в работе [173], не изменяется при увеличении влажности исследуемого воздуха от 20 до 80%. Удерживание полярного сорбата, например ацетона, на пористых полимерных сорбентах сильнее всего на полярных полимерах (хромосорб 107, порапак Н и Т), а наименьший объем до проскока у ацетона наблюдается при концентрировании его на неполярных пористых полимерах порапак Q и хромосорбах 101 и 103 (рис. II.18).

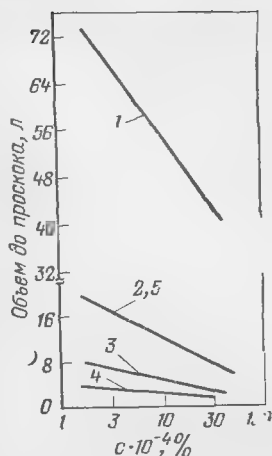
ДЕСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СОРБЕНТА

Десорбция является наиболее важным моментом сорбционно-десорбционного процесса извлечения примесей из воздуха, определяющим достоинства пробоотбора. Существует по крайней мере пять методов десорбции примесей из адсорбционной трубки [20]: 1) экстракция растворителем; 2) экстракция в аппарате Сокслета; 3) термодесорбция; 4) вакуумная десорбция; 5) десорбция паром.

Экстракция растворителем. Этот метод очень прост по выполнению: адсорбент из трубки высыпают в измеренный объем растворителя и оставляют в закрытой колбе в течение времени, необходимого для полного извлечения примесей, после чего экстракт анализируют хроматографическим, спектральным или любым другим приемлемым методом. К недостаткам метода следует отнести разбавление пробы. Кроме того, теоретически эффективность десорбции не может быть 100%, хотя часто она приближается к этому значению [174].

Рис. II.16. Зависимость объема до проскака на колонке длиной 50 см с карбопаком В от концентраций токсичных примесей в атмосфере при 20 °С [173]:

1 — *n*-гептан; 2 — *n*-гексан; 3 — *n*-пентан; 4 — диэтиловый эфир; 5 — изобутан.



Метод экстракции растворителем широко используют для извлечения из сорбентов примесей органических и неорганических соединений [69]. В частности, метод экстракции рекомендован [20] для угля при газохроматографическом анализе примесей. В колбу с 0,5 мл сероуглерода вносят 100 мг адсорбента и оставляют на 30 мин [152]. При использовании большей массы угля рекомендуют взбалтывать смесь 30 мин или оставлять ее на 3 ч для более полного извлечения примесей, хотя основная масса сконцентрированного вещества экстрагируется в первые 15 мин после добавления растворителя.

Чаще других экстрагентов, особенно за рубежом, используют сероуглерод, который извлекает из угля многие примеси органических соединений почти на 100% и не регистрируется ПИД. Серьезным недостатком этого растворителя является высокая токсичность. Еще более эффективна для экстракции примесей из сорбентов смесь сероуглерода и метанола (95 : 5), хотя в работе [69] обнаружено после анализа экстракта методом газовой хроматографии, что десорбция в течение 4 ч приводит к появлению в экстракте новых соединений (сульфиды, меркаптаны, политиоэфиры), загрязняющих пробу.

Для экстракции примесей оказался эффективным и бензиловый спирт, извлекающий многие органические соединения практически на 100% [175]. Однако этот растворитель трудно получить свободным от примесей даже после перегонки на эффективных колонках. Проблему очистки растворителей, используемых для экстракции примесей, удастся решить далеко не всегда. Одним из главных требований к десорбентам является отсутствие примесей, мешающих анализу (газовая хроматография,

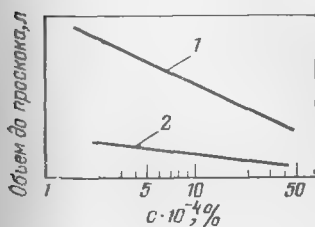


Рис. II.17. Зависимость объема до проскака от концентрации *n*-гексана на колонке длиной 50 см при 20 °С (зернение сорбента 0,84—0,42 мм) [173]:

1 — на карбопаке В; 2 — на тенаксе GC

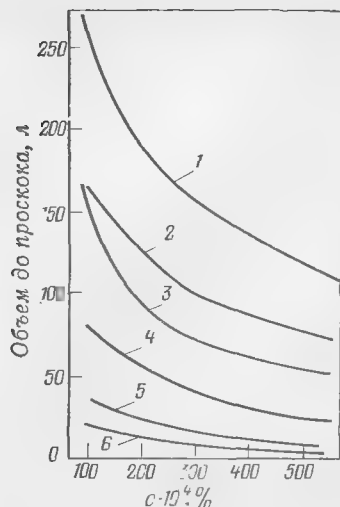


Рис. II.18. Зависимость объема до проскака от концентрации ацетона на пористых полимерных сорбентах [167]:

1 — хромосорб 107; 2 — порапак N; 3 — порапак Т; 4 — порапак Q; 5 — хромосорб 101; 6 — хромосорб 103.

ИК-спектроскопия и др.). Иногда даже после тщательной очистки растворители (циклогексан, метиленхлорид, метанол и др.) содержат несколько десятков примесей, следовые количества которых (фталаты, алканы, хлоруглеводороды и др.) мешают анализу, например, при газохроматографическом определении пестицидов [176]. Но некоторые из достаточно эффективных растворителей, например хлорбен-

зол, можно очистить от примесей простой перегонкой с дефлегматором.

Институтом профессиональной гигиены США опубликован список растворителей-десорбентов, которые более чем на 80% извлекают примеси органических соединений из угля (рекомендованный объем пробы воздуха — 10 л):

Акрилонитрил
Аллилглицидиловый эфир
n-Амилацетат
Бензол
n-Бутилацетат
n-Бутилглицидиловый эфир
n-Бутанол
Гексан
Гептан
N,N-Диметиланилин
o-Дихлорбензол
p-Дихлорбензол
Диэтиловый эфир
Изоамилацетат
Изобутилацетат
Изобутанол
Изооктан
Изопропилацетат
Изопропилглицидиловый эфир
Изофорон
2,6-Лутидин
Метилакрилат
Метилацетат
Метилхлорид
Метилизобутилкетон

Метилметакрилат
Метил-n-бутилкетон
α-Метилстирол
n-Метилстирол
Метилэтилкетон
n-Октан
Октанон-3
Пентан
Пентанон-2
α-Пинен
n-Пропилацетат
Тетрагидрофуран
1,1,2,2-Тетрахлорэтан
Толуол
Трихлортрифторэтан (фреон 113)
Фурфурол
Хлорбензол
Циклогексан
Циклогексаион
Эпихлоргидрин
Этилацетат
Этилбензол
Этилбутилкетон
2-Этоксипропилацетат

При выборе растворителя следует учитывать все перечисленные факторы, а также селективность растворителя и соответствие его той или иной сорбционно-десорбционной системе (см. табл. II.11).

Экстракцию растворителями редко используют для пористых полимерных сорбентов. В литературе известно лишь несколько таких примеров. Так, ацетоном извлекают примеси из газхрома G, метиленхлоридом, гексаном, петролейным эфиром, диэтиловым эфиром и водным раствором КОН экстрагируют примеси из смолы ХАД-2 [91] ксилолом экстрагируют примеси из тенакса, а полихлорбифенилы, нафталины и фенолы извлекают из амберлита ХАД-7 эфиром или сероуглеродом с применением ультразвука [90].

Воду часто используют для экстракции водорастворимых соединений из силикагеля или цеолитов [107, 177], причем степень извлечения может достигать 97% [177]. Для этой же цели применяют и другие полярные растворители или их смеси с водой, например диметилсульфоксид [149], ацетон [104, 106], а также смеси сероуглерода и кумола с водой [20], растворы КОН, метанол, хлороформ и другие органические растворители (углеводороды, хлоруглеводороды и ароматические углеводороды) [15]. Экстракцию водой применяют также и при извлечении примесей, сконцентрированных на оксиде алюминия [178].

Экстракция в аппарате Сокслета. Этот процесс является вариантом экстракции растворителем, его чаще всего применяют для извлечения примесей из сорбентов и фильтров, предназначенных для улавливания из воздуха аэрозоля, твердых частиц и паров высокомолекулярных и высококипящих токсичных веществ, таких, как ПАУ, ПХБ, пестициды и др. Этим способом извлекали пробу из хромосорба 102, пенополиуретана [9, 151] и из комбинированной ловушки из фильтра и трубки с активным углем [9, 20].

Недостатком метода является длительность процесса экстракции, необходимого для полного извлечения ПАУ из твердых частиц сажи или ПХБ из пенополиуретана и др. Процесс экстракции в аппарате Сокслета может длиться 10—15 ч и более [179]. Минимальное время экстракции с помощью наиболее эффективных растворителей (бензол, метанол и сероуглерод), необходимое для последующего количественного определения большинства органических веществ, составляет около 8 ч. Метанол позволяет эффективно десорбировать из ловушки и с фильтров сложные эфиры фталевых кислот и соединения кислотного характера; циклогексан и циклопентан применяют для извлечения алифатических углеводородов, а бензол, метанол и сероуглерод особенно эффективны при экстракции ПАУ. Для полного извлечения из концентратора с пенополиуретаном или смолой ХАД-2 гербицидов и ПХБ (эффективность улавливания 85—100%) применяют петролейный эфир (экстракция в течение 24 ч) или смесь ацетона и *n*-гексана [91, 95]. В первом случае можно добиться полноты экстракции пробы 99% [95].

Значительно ускоряется процесс экстракции пробы при использовании ультразвука, например, при извлечении ПХБ, фенолов и нафталинов из ловушки со 150 мг ХАД-2 или ХАД-7.

При использовании в качестве растворителя 3 мл сероуглерода вся операция экстракции занимает около 30 мин [90]. Еще более эффективен такой способ извлечения ПАУ из атмосферной пыли [180]. Пробу (мелконарезанный фильтр Петрянова) помещают в стальной цилиндр вместимостью 100—150 мл и приливают бензол из расчета 25 мл на один перхлорвиниловый фильтр. Цилиндр помещают на вибрационный электродинамический стенд, работающий в интервале частот 8—12 Гц. Практически полное извлечение ПАУ (95—100%) достигается за 15—30 мин. Аналогичная установка может быть использована и для ускорения экстракции пестицидов и ПХБ из полиуретановой пены, амберлита или из комбинированной ловушки, состоящей из фильтра и полиуретана.

Термодесорбция. Преимущество термодесорбции перед экстракционным способом извлечения примесей из сорбента заключается в отсутствии разбавления пробы. Это позволяет повысить предел обнаружения примесей в воздухе почти в 200 раз по сравнению с таковым в методе экстракции пробы сероуглеродом, при котором из всего объема экстракта, равного 1 мл, берут для анализа аликвотную часть 5 мкл.

Метод часто используют для извлечения примесей из ловушек с хроматографическими сорбентами и пористыми полимерами, но очень редко для извлечения примесей из угля и других адсорбентов с высокоразвитой поверхностью. В последнем случае термодесорбция сильно затруднена (нужна температура 100—450 °C), а ее эффективность мала. Недостатком адсорбентов типа угля является плохая кинетика десорбции [88], а для всех углеродсодержащих адсорбентов (активные угли, графитированная сажа и углеродные молекулярные сита) характерна повышенная реакционная способность [72], особенно при повышенной температуре. Кроме того, при высокой температуре десорбции в значительной мере возрастает вероятность взаимодействия адсорбированных примесей не только с сорбентом, но и между собой (реакции разложения, полимеризации, конденсации и т. п.) с образованием новых, отсутствующих в первоначальной пробе веществ, что искажает результаты анализа. Например, при термодесорбции углеводородов C_4 — C_5 некоторые из них изомеризуются при 250 °C, образуя «ложные» производные *цис*-бутен-2 и *цис*-пентен-2 [20].

Этого недостатка не имеет метод очень быстрой десорбции пробы с угля с помощью пиролизера по точкам Кюри [181]. Новая техника пробоотбора заключается в улавливании примесей (углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, хлоруглеводороды) ловушкой-концентратором, представляющим собой металлическую проволоку (пиролизер) в виде петли с небольшим углублением для сорбента. В углубление помещают несколько гранул активного угля и выдерживают проволоку несколько минут в атмосфере исследуемого воздуха. Десорбцию сконцентрированных на угле паров проводят 1—10 с при температуре до 480 °C.

Установлено, что степень термодесорбции по точкам Кюри для всех органических соединений не менее 90%, а продуктов пиролиза не обнаружено. Метод рекомендуют для анализа веществ с большим давлением паров.

В некоторых работах используют термодесорбцию с силикагеля и цеолита 5А. Температурный предел десорбции при этом составляет от 100 до 450 °С. Возможно, что десорбция из ловушки с молекулярными ситами 5А при пониженном давлении и температуре 250—300 °С не приведет к разложению пробы, но даже кратковременный нагрев цеолита при нормальном давлении до 250 °С или ловушки с силикагелем до 450 °С крайне нежелателен. Термодесорбцию с силикагеля можно рекомендовать лишь для извлечения из адсорбента примесей легких углеводородов C_1 — C_3 при температуре не выше 100 °С, когда побочные реакции маловероятны. С помощью термодесорбции можно получить хорошее извлечение легких примесей из угля — 93—100% для винилхлорида, 70—99% для метилхлорида и 95—100% для винилиденхлорида [172].

Для извлечения примесей из ловушки с тенаксом ее нагревают до температуры 250—300 °С при низкой скорости газа-носителя (азот или гелий) или используют для вытеснения примесей программированный нагрев. Термодесорбцию применяют и для извлечения соединений, сорбированных на порапаках Р и Q, хромосорбе 101 и других полимерных сорбентах [100].

Эффективность десорбции органических соединений с хромосорба 101 и активного угля может достигать 85%, а для тенакса эта величина превышает 90% [100]. Установлено, что продолжительность нагрева зависит от типа сорбента и увеличивается в ряду: активный уголь < порасил с химически связанной стационарной фазой < хромосорб 104 < тенакс GC < хромосорб 101 [100]. При этом следует учитывать верхний температурный предел использования сорбентов, который для карбопака С, тенакса и порапаков Q и Т соответственно равен 500, 375, 250 и 190 °С [84].

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ПОЛНОТУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Главной причиной низкого извлечения примесей часто служит невысокая эффективность десорбции сконцентрированных примесей из сорбента. Извлечение (recovery) и эффективность десорбции не всегда равны, так как многие факторы (влажность, температура, стабильность соединений к окислению и др.) могут понижать извлечение. В общем случае:

извлечение = эффективность десорбции ± другие факторы

Когда эффективность десорбции определена, влияние других факторов может быть проверено лабораторным экспериментом и в производственных условиях.

Таблица II.17. Эффективность десорбции органических соединений [69]
(кокосовый уголь 0,5 г, экстрагент сероуглерод 0,5 мл, концентрация
примесей 0,2—0,3 мг/5 мл)

Соединения	Эффектив- ность десорб- ции, %		Соединения	Эффектив- ность десорб- ции, %	
	после 1 ч	после 16 ч		после 1 ч	после 16 ч
Бензол	98	98	Дифенилметан	93	97
Толуол	98	98	<i>n</i> -Метилдифенил	76	80
Нафталин	43	40	<i>m</i> -Метилдифенил	81	86
Дифенил	55	53	<i>o</i> -Метилдифенил	84	91
Дифенилоксид	93	98			

Приблизительно предсказать эффективность десорбции и извлечения можно на основе литературных данных или результатов испытаний для соединений, подобных анализируемым. Однако до тех пор, пока механизм десорбции примесей и влияющие на него факторы не изучены досконально, в практике пробоотбора могут встречаться определенные трудности.

Извлечение нафталина и дифенила из угля на практике оказывается много ниже (табл. II.17), чем предсказанное на основе данных извлечения примесей других ароматических соединений. Более сильное притяжение молекул нафталина и дифенила к поверхности сорбента можно, очевидно, объяснить наличием стерических эффектов. Десорбция *o*-метилдифенила (84%) > *m*-метилдифенила (81%) > *n*-метилдифенила (76%) — подтверждает эту теорию. Из этой информации можно предположить, что извлечение бензола должно быть очень низким, чего не наблюдается в данном случае.

Наиболее общая техника определения эффективности десорбции примесей с сорбента сводится к введению исследуемого соединения или его раствора непосредственно в твердый сорбент [9]. Смесь оставляют на ночь, а затем десорбируют примеси и анализируют их. Этот способ неидеален. Более точные результаты можно получить, аспирируя исследуемый воздух с точно известной концентрацией токсичных веществ через сорбент с последующей десорбцией и анализом примесей. Газы и легколетучие вещества обычно вводят как смесь в воздухе или в азоте из пластикового мешка (пленка «Саран») или из другого контейнера. Извлечение (в %) определяют тем же способом, делая поправку на скорость воздуха, аспирируемого через сорбент. Еще более точные данные получают при учете всех этих эффектов в атмосфере рабочей зоны или атмосферы.

Эффективность десорбции представляет собой выраженное в процентах отношение количества десорбированного вещества к общему сконцентрированному количеству анализируемых примесей, когда нет проскока. Эффективность десорбции является наиболее важной характеристикой сорбционно-десорбционной

системы [69]. Некоторые из наиболее популярных систем такого рода приведены в табл. II.11.

Обычно эффективность десорбции трактуется эмпирически, но в работе [174] было показано, что для некоторых типов соединений, сорбированных на угле, система может быть рассмотрена как равновесная. Большинство химических соединений в замкнутой системе, состоящей из растворителя и твердого сорбента, при постоянной температуре находятся в динамическом равновесии между сорбентом и растворителем. Исключение составляют соединения, которые помимо взаимодействия с сорбентом, обусловленного физической адсорбцией, необратимо взаимодействуют с сорбентом или изменяют его поверхность.

Допуская, что существует такое динамическое равновесие, можно вывести соотношение между эффективностью десорбции D и константой равновесия K . Разделив концентрацию токсичного соединения, найденного в десорбирующем растворителе, c на эффективность десорбции D , можно определить общую массу исследуемого токсичного соединения M в системе:

$$M = cM_p/D \quad (\text{II.25})$$

M можно выразить и как сумму массы соединения в растворе и массы соединения в адсорбенте M_a :

$$M = cM_p + M_a M_c \quad (\text{II.26})$$

где M_p — масса раствора (растворителя-экстрагента); M_c — масса сорбента.

Из уравнений (II.25) и (II.26) получаем:

$$cM_p/D = cM_p + M_a M_c \quad M_a = cM_p/DM_c - cM_p/M_c \quad (\text{II.27})$$

$$M_a = cM_p/M_c [(1/D) - 1]$$

Константа равновесия для случая распределения соединения между двумя фазами (жидкость и твердое тело) выражается как частное от деления концентраций в обеих фазах при постоянной температуре:

$$K = M_a/c \quad \text{или} \quad M_a = Kc \quad (\text{II.28})$$

Из уравнений (II.27) и (II.28) получаем:

$$Kc = c [(1/D) - 1] M_p/M_c \quad K = [(1/D) - 1] M_p/M_c \quad (\text{II.29})$$

$$1/D = K \frac{M_c}{M_p} + 1 \quad (\text{II.30})$$

Предварительные данные этих же авторов показывают, что та же трактовка применима к силикагелю и пористым полимерам. Органические соединения распределяются между твердым адсорбентом и десорбирующим растворителем соответственно уравнению (II.30). Это уравнение связывает эффективность десорбции примесей с объемом растворителя и количеством сорбента. Предполагается, что система находится в равновесии, что

может быть использовано для вычисления эффективности десорбции (экстракции) примесей большинства органических соединений в интервале концентраций, интересующих промышленную гигиену. С помощью этого уравнения можно выбрать оптимальное соотношение количества используемых сорбента и растворителя в данной аналитической процедуре.

Значение D можно определить по уравнению

$$D = \frac{S_p - S_x}{S_c} \quad (\text{II.31})$$

где S_p , S_x и S_c — площади пиков пробы, холостой пробы и стандарта.

Если рассматривать адсорбцию примесей на угле, то экспериментально найденные значения K должно быть ниже вычисленных из уравнения (II.30), если проба необратимо удерживается поверхностью сорбента или если значения кинетических скоростей анализируемых примесей малы.

Если K определена, можно вычислить эффективность десорбции примесей для любого соотношения жидкой и твердой фаз. Другое уравнение [182], характеризующее фазовое равновесие в системе растворитель — сорбент, может быть получено из выражения (II.30) подстановкой значений K , одинаковых для двух различных объемов растворителя:

$$D_n = \frac{nD_1}{1 + (n-1)D_1} \quad (\text{II.32}); \quad \text{или} \quad \frac{1}{D_n} = \frac{1}{n} (1/D_1 - 1) + 1 \quad (\text{II.33})$$

где n — отношение масс (объемов) растворителя (новый объем/первоначальный объем); D_1 — эффективность первоначальной десорбции; D_n — эффективность многократной десорбции, полученная с использованием n раз первоначального объема растворителя.

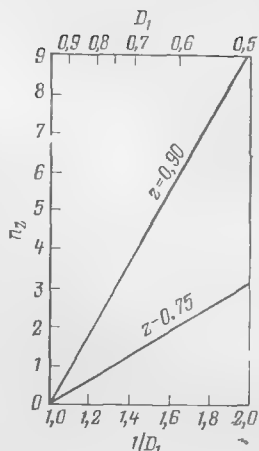
Уравнение (II.33) можно также использовать и для определения отношения n_z , необходимого для получения желаемой эффективности десорбции Z :

$$n_z = [(1/D_1) - 1] Z / (1 - Z) \quad (\text{II.34})$$

Для вычисления n_z можно воспользоваться номограммой (рис. II.19).

Как видно из уравнения (II.30), изменение отношения растворитель — сорбент оказывает прямое влияние на эффективность десорбции. Это важное свойство сорбционно-десорбционных систем можно использовать для повышения степени извлечения примесей из сорбентов. Например, если эффективность десорбции 100 мг угля с помощью 0,5 мл сероуглерода составляет 50%, то при увеличении количества экстрагента до 5 мл можно повысить эффективность десорбции до 91% [20]. Но такой подход не всегда оправдан, так как одновременно происходит разбавление анализируемой пробы. В оптимальной десорбционной системе должно быть учтено как необходимое разбавление пробы, так и чувствительность аналитического метода [183].

Рис. II.19. Номограмма для вычисления числа порций растворителя-десорбента, необходимых для получения эффективности десорбции Z [183].



Теория процесса десорбции, по которой эффективность зависит лишь от коэффициента распределения и отношения масс сорбента и растворителя и не зависит от концентрации адсорбата, была подтверждена экспериментально на таких соединениях, как пентан, этилметилкетон и 1,1,2-трихлорэтан [69, 174]. Аналогичные выводы сделали и другие исследователи, но позже оказалось, что для более полярных соединений эффективность десорбции становится зависимой от концентрации [20]. В общем случае модель фазового равновесия, на которой основана теория десорбции примесей, не должна изменяться с концентрацией примесей. Для большинства методов десорбции органических веществ с угля эта концепция выполняется в пределах $\pm 5\%$ для концентраций вредных веществ, представляющих интерес для промышленной гигиены [69, 183]. Тем не менее некоторые соединения имеют тенденцию к более низкой десорбции, как это проиллюстрировано на примере мономера стирола (рис. II.20). Как следует из этого рисунка, по мере уменьшения концентрации мономера наблюдается уменьшение эффективности десорбции этого соединения. Представляет интерес и тот факт, что факторы, влияющие на десорбцию примесей (температура, влажность, продолжительность десорбции и др.), имеют более существенное значение, т. е. сильнее влияют на десорбцию при низких концентрациях сорбата [69].

С точки зрения эффективности десорбции примесей представляет интерес экспериментальная работа датских химиков, которые использовали для десорбции полярных соединений N,N-диметилформамид [184]. Помимо высокой токсичности предложенный NIOSH для целей экстракции примесей сероуглерод обладает довольно высоким давлением паров (37 кПа при 20 °C) и низкой эффективностью при экстракции полярных примесей из твердых сорбентов. Кроме того, вследствие малого времени удерживания сероуглерод на большинстве хроматографических колонок (за исключением анализа с использованием ПИД) мешает анализу наиболее важных летучих соединений пробы. Хотя N,N-диметилформамид (ДМФ) тоже токсичен, он имеет на два порядка меньшее давление паров (0,35 кПа при 20 °C) и большое время удерживания на полярных хроматографических колонках, т. е. ДМФ не мешает определению важнейших компонентов исследуемых загрязнений воздуха.

Для экспериментального подтверждения преимуществ ДМФ перед сероуглеродом был проведен газохроматографический

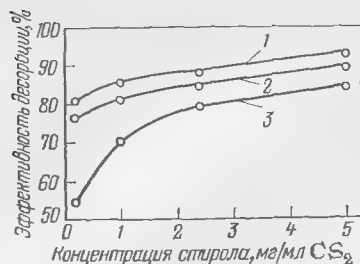


Рис. II.20. Зависимость эффективности десорбции стирола сероуглеродом из активного угля от концентрации мономера при продолжительности десорбции 1 (1), 2 (2) и 16 ч (3) [69].

анализ 25 используемых в промышленности органических соединений, причем всего было проанализировано 5 проб, каждая из которых содержала по 5 химических соединений одного из перечисленных ниже классов: спирты, эфиры, кетоны, ароматические углеводороды и хлорированные (и азотсодержащие) органические вещества. Из данных газохроматографического анализа примесей с учетом фазового равновесия в системах жидкость — твердое тело и твердое тело — жидкость была вычислена эффективность десорбции примесей ДМФ и сероуглеродом (табл. II.18).

Как видно из табл. II.18, эффективность десорбции полярных соединений с помощью ДМФ близка к 100%, тогда как сероуглерод значительно лучше извлекает из угля неполярные соединения. Пробы в ДМФ значительно лучше сохраняются, чем в сероуглероде.

Техника эффективной десорбции микропримесей токсичного стирола из трубки с активным углем описана в работе [185]. После улавливания жирных кислот C_2-C_4 на силикагеле они могут быть извлечены из ловушки для газохроматографического анализа с ПИД экстракцией водой, ацетоном или 1%-ным раствором муравьиной кислоты с эффективностью от 85 до 98% [186].

Температура. При высокой температуре на активной поверхности сорбента могут происходить разложение, полимеризация и другие химические реакции компонентов пробы. Обычным практическим приемом для предотвращения подобного эффекта является охлаждение растворителя перед десорбцией пробы, что понижает температурный эффект. Однако в этом случае константа равновесия будет изменяться с температурой, и конечная температура десорбции может быть критической. Например, эффективность десорбции метилэтилкетона изменялась от 89,5 до 66,8% при снижении температуры с 25 до 0 °C [174]. Этот эффект зависит от природы анализируемого соединения. Так, винилхлорид не обнаруживает подобного эффекта при изменении температуры десорбции в таком интервале. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку винилхлорид очень летуч, и его анализ и все операции пробоотбора, десорбции и обработки пробы следует проводить при низкой температуре [132].

При проведении десорбции для повышения ее эффективности авторы работы [174] рекомендуют охлаждать экстрагент до

температуры окружающего воздуха. С этой же целью для экстракции некоторых полярных соединений (например, спиртов), прочно удерживаемых сорбентом, следует применять смесь растворителей [20].

Влажность. Высокая влажность анализируемого воздуха в процессе концентрирования микропримесей может привести к низкой степени десорбции пробы легкогидролизующихся и реакционноспособных соединений. Если на сорбенте скопилось большое количество воды, это может помешать хорошему контакту с неполярным растворителем-десорбентом или изменить сорбционное равновесие, если вода растворяется в десорбирующем растворителе. Этот эффект в большей степени выражен при экстракции примесей из полярных сорбентов [69].

Таблица II.18. Эффективность десорбции органических соединений N,N-диметилформамидом и сероуглеродом, % [184]

Соединения	N,N-Диметилформамид			Сероуглерод		
	жидкость— твердое тело	твердое тело— жидкость	раз- ность, %	жид- кость— твердое тело	твердое тело— жид- кость	раз- ность, %
Спирты						
2-метилпропанол-2	102,37	100,30	2,07	86,13	87,20	-1,1
пропанол-2	101,55	91,63	9,9	82,04	75,54	6,5
2-метилпропанол	101,14	93,82	7,3	82,54	77,74	4,8
2-этоксизтанол	100,00	92,67	7,3	60,87	53,32	7,6
2-бутоксизтанол	99,66	97,51	2,2	37,82	41,94	-4,1
Эфиры						
этилацетат	102,71	107,76	-5,0	99,26	103,92	-4,7
метилметакрилат	97,33	93,69	3,6	92,93	91,43	1,5
бутилацетат	99,61	90,23	9,4	98,34	90,66	7,7
гексилацетат	96,25	93,52	2,7	100,31	95,98	4,3
2-этоксизтилацетат	101,12	98,05	3,1	98,37	91,82	6,6
Кетоны						
ацетон	100,91	94,42	6,5	94,51	93,75	1,0
бутанон	101,50	87,31	14,2	98,12	80,19	9,0
4-метилпентанон-2	100,57	94,84	5,7	93,49	88,02	5,5
4-метилпентен-3-он-2	95,00	79,87	15,1	81,34	72,00	9,3
циклогексанон	99,04	67,77	31,3	86,58	58,22	28,4
Углеводороды						
бензол	84,13	81,83	2,3	101,01	101,77	-0,7
толуол	76,15	74,59	1,6	99,60	95,20	4,4
этилбензол	97,98	85,44	2,5	97,84	93,69	4,2
стирол	52,45	49,28	3,2	84,87	82,13	2,7
инден	0,04	00,00	—	81,27	32,05	—
Хлорированные и нитросоединения						
дихлорметан	99,78	91,26	8,5	100,74	102,25	-1,5
1,2-дихлорпропан	100,49	98,15	2,3	103,95	101,89	2,1
1,2-дихлорэтан	97,05	93,78	3,3	100,78	97,03	3,8
2-нитропропан	11,66	0,01	—	23,19	0,02	—
1,2,3-трихлорпропан	73,04	63,26	9,8	101,15	96,97	4,2

Сoadсорбция. На эффективность десорбции целевых компонентов пробы может также влиять и соадсорбция других соединений анализируемого воздуха. При выборе метода экстракции примесей из сорбента следует учесть химические свойства всех сорбируемых соединений и их возможное взаимное влияние друг на друга и условия сорбции. Последнее обстоятельство нужно проверять в лаборатории до выполнения анализов воздуха рабочей зоны промышленных предприятий или атмосферного воздуха.

Время десорбции. Для полной десорбции примесей с сорбента обычно достаточно 30 мин при встряхивании десорбционного сосуда. Сокращение этого времени может привести к потере вещества пробы [183]. При оптимальных условиях десорбции система сорбент — растворитель — анализируемые примеси обычно стабильна. Однако могут быть и исключения. Так, рис. II.20 иллюстрирует уменьшение степени десорбции стирола за 16 ч. Этот эффект более заметен при низких концентрациях мономера. В этом случае для получения корректных результатов экстракт лучше всего удалить из сорбента, если его нельзя анализировать после оптимального (небольшого) времени десорбции. Этот тип уменьшения десорбции наблюдается для нафталинов, бифенилов и некоторых других ароматических углеводородов [69].

Используемые для экстракции растворители и реагенты должны быть стабильны, чтобы избежать каталитических эффектов на активной поверхности сорбента. В некоторых методах анализа с использованием угля в качестве сорбента для увеличения эффективности десорбции полярных соединений к сероуглероду добавляют 1% метанола. Если такую систему оставить более чем на 4 ч, образуются новые соединения (сульфиды, меркаптаны, тиоэфиры), которые были обнаружены после хроматографирования экстракта. При замене метанола изопропанолом эти соединения не образуются [9].

Выбор растворителя. Различные растворители дают различное извлечение (эффективность десорбции, экстракции) примесей. Как правило, для выбора оптимальных растворителя и сорбента необходимо испытать различные комбинации сорбент — растворитель для конкретных соединений пробы.

Механизм десорбции пробы растворителем сводится к селективному перемещению (вытеснению) примесей из сорбента. Этот процесс может осуществляться как с помощью более полярного (чем вытесняемые примеси) растворителя, например с угля, так и с помощью более активного иона, которым замещают менее активные ионы, например, в случае ионообменных сил. Подходящий растворитель обычно выбирают с учетом полярности и растворимости пробы. Например, сероуглерод, чаще других используемый для извлечения органических соединений из активного угля, очень плохо вытесняет из этого адсорбента простые спирты. В этом случае для улучшения десорбции к сероуглероду необходимо добавлять 1—5% другого спирта.

Общие требования к растворителям-экстрагентам примесей токсичных соединений из твердых сорбентов можно сформулировать следующим образом.

1. Растворитель должен соответствовать аналитической методике. Так, частое применение сероуглерода в газохроматографических методиках вполне оправдано, поскольку он дает очень слабый сигнал при использовании ПИД. Растворители, слабо поглощающие в УФ-области спектра, используют в высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. Этот же принцип положен в основу выбора растворителей для ИК-спектрофотометрии, в качестве которых обычно используют хлороформ, тетрахлорид углерода, метиленхлорид и сероуглерод.

2. Растворитель не должен реагировать с анализируемой пробой. Например, такой популярный экстрагент примесей, как сероуглерод, нельзя использовать для десорбции аминов, поскольку при этом происходит химическая реакция.

3. Растворитель должен быть совместим с используемым сорбентом. Некоторые основания могут образовывать гелеподобные вещества при экстракции примесей с силикагеля, чего следует избегать. Необходимо учитывать и возможность растворения ППС в некоторых часто используемых растворителях, например в метиленхлориде или сероуглероде. В последнем случае хорошие результаты дает применение неполярных углеводородных растворителей, например гексана или диэтилового эфира.

4. Растворитель по возможности должен быть нетоксичным. Поэтому нежелательно применение таких токсичных экстрагентов, как бензол, сероуглерод, тетрахлорид углерода и некоторые галогенуглеводороды.

При выборе растворителя необходимо предварительное испытание сорбционно-десорбционной системы, включающее определение эффективности десорбции анализируемых примесей. Извлечение вещества из сорбента должно быть по крайней мере 75%, хотя предпочтительнее эффективность десорбции 80—90%. Для проверки эффективности извлечения примесей токсичных химических соединений из воздуха и последующей проверки полноты десорбции их из сорбента можно воспользоваться данными NIOSH [187].

Следует иметь в виду, что объем до проскока при отборе пробы воздуха на твердые сорбенты должен быть по крайней мере в 1,5 раза меньше рекомендованного объема воздуха, необходимого при определении ПДК при 80%-ной относительной влажности [9]. Это требование необходимо для того, чтобы сорбционная трубка с сорбентом имела достаточный запас емкости для устранения мешающего влияния сопутствующих примесей, присутствующих в анализируемом воздухе наряду с целевыми компонентами пробы.

Стабильность пробы при хранении должна быть такова, чтобы за 7 дней она изменялась не более чем на 10%. Это условие

Таблица II.19. Эффективность десорбции органических соединений с активного угля [20, 132, 188]

Соединение	Растворители-экстрагенты			
	сероуглерод	хлорбензол	n-бутил-ацетат	хлороформ
Циклогексан	100		93	
Бензол	96—100	90	95	
Толуол	92—98	90	93	
Ксилол	95—98	86	90	
Стирол	80—87		83	
Метанол	21	86	93	80
Этанол	54—67	80	95	Плохо
n-Бутанол	70—91	86	95	
Ацетон	86			
Этилметилкетон	62—96			
Этилацетат	89		95	
Диоксан	88—91		90	
Дихлорметан	95			
Дихлорэтан		88	93	
Хлороформ	96—100	88		
Метиленхлорид	98			91
Тетрахлорид углерода	97—101	86		
Трихлорэтилен	96—100	88		68
Тетрахлорэтилен	96	86		
Винилхлорид	90	87—88		

обеспечивает достаточное время для доставки пробы от места отбора в лабораторию. Иногда пробу тотчас же извлекают из сорбента и хранят в виде раствора до анализа. Выбор способа консервирования и сохранности пробы зависит от конкретного состава исследуемого воздуха.

Существуют многочисленные данные об эффективности экстракции примесей активного угля с помощью сероуглерода. Данные табл. II.19 демонстрируют хорошую извлекаемость этим экстрагентом органических соединений, за исключением некоторых полярных веществ, и особенно метанола. Для его извлечения можно воспользоваться хлороформом (эффективность десорбции 80%) или хлорбензолом (эффективность десорбции 86%). Для повышения селективности и эффективности экстракции спиртов можно к сероуглероду добавлять около 1% изобутанола или изопропанола или проводить экстракцию водой, что позволяет одновременно отделять примеси спиртов C_1 — C_4 от сопутствующих им углеводородов. Способ применялся при определении низких концентраций метанола в продуктах испарения бензинометанольного топлива [189]. Существует мнение, что экстракцию сероуглеродом лучше проводить при охлаждении сорбента и растворителя [172].

Практически полного (93—100%) извлечения примесей токсичных веществ из силикагеля можно добиться экстракцией полярными растворителями, например диметилсульфоксидом, спиртами, водой или водными растворами. От 83 до 93% ами-

нов извлекают из силикагеля серной кислотой [20], а очень токсичный диметилсульфат после улавливания на силикагеле десорбируют ацетоном на 90—95% [106].

Сероуглеродом извлекают из угля около 90% очень летучего винилхлорида. Однако практически с такой же эффективностью можно осуществить экстракцию этого канцерогенного вещества хлорбензолом при охлаждении сорбента льдом [132].

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕСОРБЦИИ

Одним из путей повышения эффективности десорбции является увеличение соотношения растворитель: сорбент, о чем уже упоминалось выше при рассмотрении фазового равновесия в сорбционно-десорбционной системе. Два других подхода состоят в использовании смеси растворителей или двухфазной системы растворителей.

Смесь растворителей. Полярные соединения извлекаются из угля хуже неполярных. При добавлении к сероуглероду полярного растворителя (несколько процентов) можно улучшить извлечение сконцентрированных на угле примесей на 10—20% [9]. Такой прием эффективен, если он не мешает газохроматографическому определению примесей, которые могут быть и в добавляемом растворителе. Если используют систему метанол — сероуглерод, сорбент обрабатывают не позже, чем через 4 ч после десорбции, так как метанол в присутствии угля реагирует с сероуглеродом [69]. В некоторых случаях для повышения эффективности десорбции к сероуглероду добавляют этанол, бутанол, изопропанол или ацетон. Для увеличения извлечения из угля ацетонитрила к сероуглероду добавляют 1—2% ацетона. Количество ацетона может быть и значительно больше, если это требуется при экстракции сконцентрированной пробы других соединений, так как ацетон смешивается с сероуглеродом в любых соотношениях. Хорошим десорбентом для извлечения из угля сконцентрированных на нем углеводородов различных классов является смесь (4:1) *n*-декана и 1,3,5-триметилбензола [190]. Первый из растворителей хорошо извлекает примеси парафинов, олефинов, нафтенов, а второй эффективен при экстракции содержащихся в пробе ароматических углеводородов, причем общее извлечение углеводородов не ниже 80%.

Новая техника элюирования адсорбированных в ловушке с графитированной термической сажей примесей хлорсодержащих пестицидов и ПХБ использована в работе [191]. Десорбция этих соединений 2—4 мл смеси метанола и эфира, применяемых последовательно, позволяет уже в первой фракции элюата (метанол) извлечь из ловушки остаточную воду, после чего эффективность десорбции примесей эфиром значительно возрастает. Это дает возможность сократить объем растворителя до 1—2 мл вместо ранее применяемого 50 мл, что увеличивает чувствительность последующего газохроматографического анализа пестици-

дов и полихлорбифенилов на стеклянных капиллярных колонках с ЭЗД.

Двухфазная десорбционная система. Применение смешанных растворителей ограничено, особенно при пробоотборе и последующей десорбции проб, состоящих из многочисленных примесей различной химической природы. Сильно проявляется мешающее влияние растворителей в случае газохроматографического анализа (добавление полярных растворителей, добавление примесей, уже имеющихся в исследуемой пробе и т. д.), обладающего очень высокой чувствительностью. В то же время при использовании двухфазных систем растворителей становится возможным исследование обеих — полярной и неполярной фракций (компонентов) примесей органических веществ, присутствующих одновременно в воздухе рабочей зоны. В этом случае, например, сконцентрированные в пробоотборных трубках с углем примеси десорбируют смесью (50:50) сероуглерода и воды. После десорбции водный и органический слой экстрагента расслаиваются, и их анализируют отдельно. По существу, этот метод является приложением хромато-распределительного метода, разработанного применительно к газохроматографическому анализу примесей Панковым и Березкиным с соавт. [33]. Высокая степень извлечения полярных соединений обусловлена большим значением константы распределения в системе вода — сероуглерод, что приводит к значительному обогащению водной фазы примесями полярных соединений после десорбции пробы из угля сероуглеродом. В табл. II.20 приведены данные об эффективности извлечения примесей для 15 часто используемых в анализе воздуха растворителей.

Таблица II.20. Эффективность извлечения некоторых растворителей при двухфазной десорбции (вода — сероуглерод) [9, 192]

Соединение	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Время удерживания, мин	Коэффициент распределения в водной фазе, %	Извлечение, %
Этанол	46	0,801	1,83	100	97
Ацетон	58	0,791	2,41	74	100
Пропанол-2	60	0,782	3,20	96	95
Пропанол-1	60	0,804	4,06	85	94
Метилэтилкетон	72	0,805	5,21	47	83
Этилацетат	88	0,902	6,10	16	92
1-Этоксизтанол	70	0,965	6,33	100	95
Бутанол-1	74	0,810	7,70	71	91
изо-Пропилацетат	102	0,872	8,65	5	97
2-Этоксизтанол	90	0,980	9,23	100	95
n-Гексан	86	0,660	9,33	0	99
n-Пропилацетат	102	0,888	10,10	4	92
Метилизобутилкетон	100	0,801	11,90	3	91
n-Гептан	100	0,684	13,60	0	100
Толуол	92	0,865	13,70	0	102

Распределение анализируемых примесей между плохо смешивающимися растворителями исключает мешающее влияние некоторых полярных и неполярных комбинаций исследуемых соединений, а коэффициенты распределения дают дополнительную количественную информацию, которая с успехом используется для достоверной идентификации сложных смесей загрязнений воздуха.

В других модификациях метода используют кислые или основные растворители или несмешивающиеся растворители, такие, как сероуглерод — метанол. Если необходимо, после десорбции соединений из сорбента перед анализом пробы может быть использована и более сложная экстракционная разделительная схема [9].

Практический выбор растворителя-десорбента первоначально проводят на основе литературных данных с учетом природы анализируемых примесей и эффективности предполагаемой сорбционно-десорбционной системы. Однако для осуществления корректных определений необходимо последующее более тщательное исследование условий извлечения целевых компонентов, например с помощью кривых экстракции [193], с учетом всех вышеперечисленных факторов.

Существенным моментом при выборе способа экстракции является отсутствие в растворителе примесей, мешающих последующему анализу, доступность растворителя и возможность его очистки обычными способами непосредственно в лаборатории. К сожалению, часто именно эти обстоятельства лимитируют или делают невозможным применение эффективных экстрагентов, удобных для использования в реальных условиях при анализе сложных композиций загрязнителей воздуха.

ВЫБОР СПОСОБА ПРОБООТБОРА

Разработку приемлемого в данных условиях аналитического метода определения микропримесей токсичных химических соединений в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий (или в атмосфере) начинают обычно со сбора информации о физических и химических свойствах исследуемых веществ, о методах пробоотбора и анализа, с токсикологических данных, об источниках эмиссии и распространении загрязнений.

С точки зрения селективности сорбента для улавливания анализируемых примесей токсичных веществ, наиболее важными факторами при разработке аналитического метода следует считать совместимость сорбент — растворитель и предел детектирования примесей. Выбор способа пробоотбора обычно наиболее длительный процесс при разработке аналитического метода. Сначала исследуют различные комбинации сорбционно-десорбционных систем. При этом уголь исследуют первым из всех имеющихся в наличии сорбентов, поскольку он доступен и обладает хорошими сорбционными характеристиками. Если уголь

или синтетический уголь неприемлемы, следует испытать силикагель или ППС. Если же ППС не дают удовлетворительных результатов при извлечении анализируемых примесей из воздуха, можно рассмотреть возможность применения импрегнированных сорбентов, позволяющих анализировать производные соединений пробы.

В том случае, когда сорбент оказывается перспективным для анализа примесей, необходимо проверить стабильность сконцентрированной пробы при хранении ее до анализа, а также установить объем до проскока в анализируемой атмосфере загрязненный воздух.

После разработки пробоотборной и аналитической методик должны быть проведены испытательные (проверочные) тесты, которые выполняют с помощью модельной атмосферы, содержащей известные концентрации исследуемых соединений. Подробные критерии приемлемости методики пробоотбора обсуждаются ниже и приведены в работе [9]. Из модельной атмосферы отбирают затем несколько серий проб для определения точности и воспроизводимости метода и определения стабильности соединений пробы при хранении. Если на какой-либо стадии испытания и проверки метода получают неудовлетворительные результаты, разработку метода следует начинать с более ранних стадий.

В работе [194] дан пример разработки методики пробоотбора и анализа примесей на основе бифенила. Физические и химические свойства этого токсичного вещества следующие: молекулярная масса 154,20, температура кипения 69,2°C, температура плавления 255,2°C, давление насыщенных паров 0,14 кПа при 70,6°C, 0,70 кПа при 101,8°C, 1,40 кПа при 117,0°C.

Авторы работ [9, 194] установили, что при 25°C, т. е. при наиболее оптимальной температуре пробоотбора давление насыщенных паров бифенила составляет 0,007 кПа, что соответствует примерной концентрации этого вещества в воздухе на уровне 70 мг/м³. Бифенил растворим в этаноле, эфире, тетрагидриде углерода, бензоле, сероуглероде и метаноле и нерастворим в воде. Его используют в качестве теплоносителя. Предельно допустимая концентрация (США) — около 0,2 мг/м³ *.

Химически бифенил является относительно неореакционноспособным соединением, не подвергающимся гидролизу и относительно нелетучим. Однако эти характеристики не исключают применения каких-либо особых сорбентов, например, для селективного улавливания этого соединения. По поводу возможных мешающих анализу бифенила и сопутствующих ему в воздухе рабочей зоны примесей других токсичных веществ нельзя в общем случае сказать ничего определенного, так как это соединение широко распространено, а сопутствующие примеси могут изменяться по качественному и количественному составу в

* В СССР не установлена ПДК для бифенила в воздухе рабочей зоны.

Таблица II.21. Извлечение примесей бифенила из угля [9]

Растворитель	Взято, мкг	Извлечение, %	Растворитель	Взято, мкг	Извлечение, %
Сероуглерод	60,2	35,7	Бензол Метиленхлорид	60,2	52,0
	30,1	32,8		60,2	<02,0
	15,1	29,1			

довольно широком интервале. В состав мешающих анализу примесей, очевидно, могут входить примеси ароматических углеводородов различной молекулярной массы. Поскольку ПДК бифенила мала, очевидно, что мешающие анализу примеси могут сопутствовать бифенилу в значительно больших концентрациях. Из этого следует, что сопутствующие примеси могут в значительной мере влиять на емкость сорбента, что должно быть учтено при оценке способа пробоотбора.

Ранее было установлено, что примеси бифенила не следует концентрировать на активный кокосовый уголь, поскольку он очень прочно удерживает это соединение (табл. II.21).

В работе [194] для концентрирования этого вещества из воздуха было рекомендовано использовать менее активный уголь. Обзор литературы показал, что пока нет сорбента для успешного пробоотбора примесей бифенила. Из имеющейся небольшой информации авторы статьи выбрали для испытания в качестве сорбентов для извлечения примесей бифенила из воздуха нефтяной уголь и три ППС. Выбранный уголь был значительно менее активен, чем кокосовый, а все ППС были полимераами на основе ароматических соединений и потенциально могли служить хорошими коллекторами для неполярных ароматических веществ.

Небольшие порции растворов, содержащие 113 мкг бифенила, вводили непосредственно в трубку с сорбентами, после чего пробы были десорбированы различными растворителями (табл. II.22).

Как следует из данных табл. II.22, некоторые комбинации сорбент — растворитель дают извлечение больше 90%. На основании этих предварительных результатов для концентрирования примесей бифенила была выбрана комбинация тенакс GC — тетрахлорид углерода, так как она дает хорошее извлечение, а предварительные опыты с тенаксом GC обнаружили лучшую воспроизводимость результатов десорбции от партии к партии этого ППС, чем для всех других сорбентов. Тетрахлорид углерода выбрали потому, что он дает очень слабый сигнал на ПИД и имеет хорошие характеристики для использования в газохроматографическом анализе. Оценивали и проверяли сорбционную емкость тенакса по отношению к парам бифенила, стабильность сконцентрированных проб при хранении, извлечение, точность и воспроизводимость, которые оказались приемлемыми.

Таблица II.22. Эффективность десорбции бифенила [9]

Сорбенты	Растворители-экстрагенты	Извлечение, %
Уголь 104 (нефтяная основа), 100 мг	Метанол	0
	Сероуглерод	52
	Бензол	65
	Тетрахлорид углерода	2
	Этиловый эфир	0
	Ацетон	2
Порапак Q, 50 мг	Метанол	53
	Сероуглерод	104
	Бензол	108
	Тетрахлорид углерода	93
	Этиловый эфир	92
	Ацетон	93
Тенакс GC, 35 мг	Метанол	83
	Сероуглерод	64
	Бензол	79
	Тетрахлорид углерода	99
	Этиловый эфир	93
	Ацетон	92
ХАД-2, 30 мг	Тетрахлорид углерода	94
	Ацетон	89

Пример выбора сорбента для концентрирования из воздуха примесей метанола в присутствии других спиртов и различных углеводородов дан в работе [189]. С учетом всех обстоятельств определения авторы статьи рекомендуют применять для улавливания из воздуха паров метанола концентрационные трубки с большим количеством активного угля БАУ, хотя в принципе активный уголь не является лучшим адсорбентом для подобной цели.

Очень важным моментом при выборе методики пробоотбора является совместимость ее с применяемым методом анализа примесей. Ретроспективное рассмотрение всех компонентов аналитической процедуры — от пробоотбора до детектирования примесей — показывает, что метод улавливания токсичных соединений из воздуха, материал пробоотборника, способы десорбции сконцентрированных примесей и применяемые растворители-экстрагенты — все это надо учитывать заранее при выборе соответствующей аналитической методики конечного определения вещества. Так, применяемый десорбент примесей из ловушки должен соответствовать растворителю, используемому в качестве ПФ в жидкостной хроматографии, при определении примесей методом ИК-спектроскопии особенно важно экстрагировать пробу растворителем, плохо поглощающим излучение в этой области спектра, при использовании очень чувствительных и селективных газохроматографических детекторов экстрагент не должен сильно влиять на сигнал детектора (например, ЭЗД) и т. д.

Попытка разработать универсальное пробоотборное устройство для пестицидов [9] показала, что наиболее приемлемой системой является комбинация фильтра на основе метиловых эфиров целлюлозы (МЭЦ) и трубки с полимерным сорбентом хромосорб 102 или ХАД-2. После улавливания аэрозоля и паров пестицидов их извлекали толуолом и анализировали методом газовой хроматографии с ЭЗД или с пламенно-фотометрическим детектором. Метод дал хорошие результаты для эндрина, хлордана, роннеля, фосдрина, гептахлора, деметона и некоторых других хлор- и фосфорсодержащих токсичных соединений. Отмечено, что при анализе методом жидкостной хроматографии выбор методики пробоотбора и обработки пробы пестицидов сильно влияет на элюент, используемый в жидкостной хроматографии. Подобные методы проверены при анализе таких пестицидов, как пиретрум, ротенон, тирам, варфарин, 2,4-Д, 2,4,5-Т и др. В случае неприменимости фильтров МЭЦ или при невозможности использовать для экстракции пробы метанол или ацетонитрил применяли для пробоотбора пестицидов тефлоновые или стекловолоконистые фильтры.

При выборе способа улавливания и последующего метода анализа альдегидов (ацетальдегид, хлорацетальдегид, формальдегид, фурфурол, кротоновый альдегид и акролеин) учитывали нестабильность этих соединений, которые желательно анализировать в виде соответствующих производных, образующихся уже в процессе пробоотбора. Хороший результат дало поглощение ацетальдегида, формальдегида и фурфурола реактивом Жирара Т (хлорметилат гидразида диметиламиноуксусной кислоты) при контролируемом рН раствора. Образующиеся производные хорошо поглощают УФ-излучение и могут быть разделены методом ионной хроматографии (см. гл. IV). Для производных формальдегида и кротонового альдегида были разработаны полярографические методы, а для более корректного определения индивидуальных альдегидов, особенно в присутствии мешающих анализу примесей, наиболее подходящим оказался метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), например, для ацетальдегида и фурфурола. Метод ВЭЖХ приемлем для определения в воздухе микропримесей формальдегида, пропилового альдегида и бензальдегида после получения производных этих соединений по реакции с реактивом Жирара Т; аналогичные производные хлорацетальдегида, кротонового альдегида и акролеина оказались нестабильными. Альтернативные методы были разработаны на основе получения производных, образованных реакцией кротонового альдегида с гидроксисилином, и реакции образования гидроксида хлорацетальдегида [9].

Хорошие результаты для определения в воздухе микроконцентраций тетраэтил- и тетраметилсвинца дает сочетание способа улавливания этих чрезвычайно токсичных соединений в трубке с полимером ХАД-2, экстракции примесей *n*-пентаном и газохроматографического анализа полученного раствора с ис-

1

пользованием фотоионизационного детектора (ФИД). В этом случае необходимо большое количество сорбента для полного улавливания более летучего тетраметилсвинца и примесей тетраэтилсвинца.

Значительные трудности встречает разработка методов определения в воздухе микропримесей таких токсичных веществ, как меркаптаны, амины, аминокспирты и нитроалканы. Так, для аминов различного строения и аминокспиртов не удастся применить единую поглотительную среду. Для этой цели применяли силикагель; силикагель, обработанный серной кислотой; и ППС с последующей термодесорбцией сконцентрированных примесей аминов. Предпочтительным оказался пробоотбор на силикагель с последующей обработкой пробы разбавленным раствором НСІ сразу же после улавливания аминов. Этот метод успешно применяют для улавливания примесей аммиака и большинства алифатических аминов. Для определения в воздухе метиламина после описанной процедуры его концентрирования можно использовать ионную хроматографию, так же, как и для анализа других алифатических аминов. Другой подходящий для аминов способ анализа заключается в концентрировании примесей на ППС с последующим газохроматографическим анализом после их термодесорбции. Подобный метод, основанный на применении ловушки с хромосорбом 104 и газохроматографического окончания определения, был разработан и испытан для *n*-бутилмеркаптана, причем сорбент не должен иметь адекватной емкости по отношению к метил- или этилмеркаптану. В то же время нитроалканы после улавливания их микропримесей с помощью твердых сорбентов не дают воспроизводимых результатов стабильности при хранении пробы.

ВЛИЯНИЕ ТОЧНОСТИ ПРОБООТБОРА НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА

Все операции по отбору проб воздуха (улавливание и концентрирование примесей токсичных веществ, десорбция примесей и др.) должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ [22, 23]. Тщательные исследования по метрологической оценке результатов сорбции и последующего извлечения токсичных примесей из ловушки с сорбентом, проведенные в работе [69], позволили установить семь критериев успешного пробоотбора.

1. Точность и воспроизводимость комбинаций аналитической и пробоотборной процедур для токсичных веществ с концентрацией от 0,1 до 2 ПДК должна составлять $\pm 16\%$ (отн.) при доверительной вероятности 95%.

2. Эффективность извлечения примесей из воздуха должна быть не ниже 75%.

3. Расхождение между эффективностью сорбции примесей из воздуха и степенью извлечения их из сорбента не должно превышать $\pm 10\%$ (отн.).

4. Представительная проба должна быть получена в течение 10—15 мин.

5. Для выявления среднесменных концентраций время отбора пробы должно быть не менее 1 ч, предпочтительнее — 4—8 ч.

6. Сохранность пробы после 14 дней должна быть не менее $\pm 10\%$ (отн.) по отношению к первоначальному количеству вещества.

7. Скорость пробоотбора должна быть известна с точностью $\pm 5\%$.

Последнее условие является очень важным, так как неправильно измеренная скорость аспирирования приводит к существенным ошибкам определения из-за невозможности точно учесть объем пропущенного воздуха.

Правильность аналитического определения, показывающая, как близко к истинному значению концентрации определяемого соединения приближается наблюдаемое значение этой величины, может быть охарактеризована относительной ошибкой определения X (в %):

$$X = \frac{\bar{x} - x}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (II.35)$$

где $\bar{x}$ — «истинное» значение концентрации (обычно это среднееарифметическое из n измерений); x — наблюдаемая (определенная в эксперименте) концентрация токсичного соединения.

В понятие относительной ошибки определения входит систематическая и случайная ошибки. Систематическая ошибка является регулируемой величиной и свойственна тому или иному аналитическому методу вследствие неполноты десорбции пробы, неэффективности экстракции и т. д. Определенная один раз, она может быть выражена в процентах от десорбции R . Отклонения результатов определения от истинного значения из-за случайной ошибки можно трактовать как выражение точности анализа (см. гл. III).

Применительно к анализу примесей загрязнений воздуха точность пробоотборной процедуры можно охарактеризовать следующим образом [69]. После серии экспериментов (сорбция — десорбция) и обработки результатов измерений вычисляют стандартное отклонение s . Относительная точность единичного определения RP_i (в %) при доверительной вероятности 95% вычисляют по уравнению

$$RP_i = \frac{2s}{R_n} \cdot 100 \quad (II.36)$$

где R_n — средний процент десорбции примесей для n определений.

Относительная точность определения среднего процента десорбции равна

$$RP_n = RP_i / \sqrt{n} \quad (II.37)$$

Если результаты, характеризующие данную сорбционно-десорбционную систему, были получены с использованием массового баланса вещества (например, с помощью прямой инъекции пробы в сорбент), поглощенного сорбентом и извлеченного из него в процессе десорбции, может быть вычислена и точность работы аспирационного устройства RP_p . Общая относительная точность всей аналитической процедуры RP (в %), включая точность операций пробоотбора и десорбции, вычисляют по уравнению

$$RP = \sqrt{(RP_i)^2 + (RP_n)^2 + (RP_p)^2} \quad (II.38)$$

В таком случае истинную концентрацию c для экспериментально найденной концентрации Z определяют по уравнению

$$c = (Z/R_n) (100 \pm RP) \quad (II.39)$$

Относительная погрешность (относительная ошибка) определения примесей в воздухе, по данным разных исследователей, колеблется от 6 до 25%. В лаборатории авторов статьи [69] для концентрирования и анализа более чем 50 соединений в условиях пробоотбора с периодом от 4 до 8 ч была получена средняя относительная погрешность $\pm 6,5\%$ с разбросом от ± 3 до $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 95% и без учета точности отбора проб аспиратором. Общая точность аналитической и пробоотборной процедуры в этом случае составляет $\pm 16\%$.

Наиболее точным является газохроматографический метод определения примесей, рекомендованный NIOSH, с использованием угля и сероуглерода в качестве десорбента. Ошибка этого метода составляет от ± 6 до $\pm 17\%$ для различных соединений. Сообщается о возможности проведения подобных анализов с точностью 10,5% [152], а для очень низких концентраций бисхлорметилового эфира была получена точность 10%. Авторы работы [195] утверждают, что достижимое значение общей относительной ошибки составляет 12,7%, причем 9,5% ее приходится на аналитическую ошибку и 8,3% на ошибку пробоотбора.

В исследовании, проведенном NIOSH [196], 15 различных исследователей отбирали в течение 10 мин пробы загрязненного воздуха, содержащего 7 различных компонентов, каждый в интервале 0,6—2 ПДК (по 300 проб на каждого исследователя). Относительная ошибка составила 12,7%, а при концентрации 0,05 ПДК она увеличилась вдвое и составила около $\pm 25\%$.

В отечественной практике ошибку определения обычно не подразделяют на ошибки аналитической и пробоотборной проце-

дур, а характеризуют методику относительной ошибкой определения или относительным стандартным отклонением. При проведении санитарно-химических исследований воздуха рабочей зоны в соответствии с ГОСТ [22] ошибка определения в воздухе примесей вредных веществ не должна превышать $\pm 25\%$. ГОСТ [23], посвященный требованиям к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны, дает возможность рассчитать на всех этапах определения погрешности пробоотбора, приготовления градуировочных смесей вредных веществ, приготовления растворов, построения градуировочного графика, погрешности прибора и измерений, а также суммарную погрешность результатов измерения концентраций вредных веществ.

Глава III

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Данные, полученные при исследовании проб загрязненного воздуха, необходимо сравнить с определенными стандартными величинами. Это значит, что используемое на каждой стадии анализа оборудование должно быть калибровано. В качестве стандартов используют образцовые смеси микроконцентраций газов или паров исследуемых веществ в интервале концентраций 10^{-4} — $10^{-7}\%$ [197].

От точности приготовления стандартных смесей веществ зависит точность количественного определения примесей. Существует несколько способов создания смесей микроконцентраций органических и неорганических соединений, однако не существует универсального метода для всех веществ. Химики-аналитики должны выбрать тот или иной метод создания калибровочных смесей, исходя из конкретных особенностей анализируемых веществ (природа примесей, их концентрация и задачи анализа) [14].

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ СМЕСЕЙ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Статические методы приготовления калибровочных смесей газов и паров токсичных веществ отличаются простотой и не требуют специального оборудования, однако в большинстве случаев они мало пригодны для получения смесей с низкой концентрацией химических веществ (10^{-5} — $10^{-7}\%$). Это связано со значительными сорбционными эффектами применяемых контейнеров из стекла или металла. Правда, на поверхности полимерных материалов эти эффекты значительно слабее, и мешки из

синтетических пленок иногда используют для подобных целей.

Для создания калибровочных смесей углеводородов и других нереакционноспособных органических веществ применяют стеклянные емкости. В чистую и сухую стеклянную бутылку, вакуумированную с помощью водоструйного насоса, вводят микрошприцем навеску анализируемого вещества и после тщательного перемешивания содержимого дырчатым тефлоновым кружком оставляют бутылку на 6—8 ч. После установления равновесия (сорбция примесей на стенках бутылки может достигать 20—30%) концентрацию примесей в бутылке определяют стандартным методом. Такие смеси считаются «вторичными». Этим способом можно готовить смеси веществ с концентрацией от 10 до 100 мг/м³ с точностью 6—8% [197]. В контейнере из тефлона можно готовить смеси реакционноспособных неорганических газов (хлора, диоксида хлора, хлороводорода, тетрафторида серы и др.) для калибровки газохроматографических детекторов.

Для приготовления больших количеств калибровочных смесей газов можно использовать стальные кислородные баллоны, внутренняя поверхность которых хромирована, никелирована или покрыта слоем инертного полимера. Для получения низких концентраций фосфина, используемого для калибровки индикаторных трубок прибора УГ-2, реакционную ячейку соединяли с предварительно вакуумированным стальным баллоном вместимостью 12 дм³, внутренние стенки которого покрыты бакелитовым лаком [198]. Затем баллон заполняли чистым воздухом до давления 10 100 кПа (100 атм). Приготовленная смесь с концентрацией РН₃ от 2 до 10 мг/м³ устойчива в течение нескольких месяцев, а смесь с концентрацией 0,1—1,0 мг/м³ — в течение одного месяца. Низкие концентрации оксидов серы и азота (менее 10⁻⁴%) стабильны в течение двух месяцев при хранении в алюминиевых баллонах [199]. Низкие концентрации сероводорода, серооксида углерода и метилмеркаптана устойчивы в этих условиях в течение двух лет [200].

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Применение динамических методов дает наилучшие результаты в тех случаях, когда необходим непрерывный газовый поток с известной концентрацией компонентов, особенно когда изучаемые газы нестабильны. Техника метода проста, а микроконцентрации веществ легко можно вычислить, зная давление пара жидкостей или скорости истечения применяемых для калибровки газов.

Простейшим вариантом метода является разбавление чистых баллонных газов, однако для получения достаточно низких (10⁻⁴—10⁻⁶%) концентраций требуется 2—3-ступенчатое разбавление, что сильно ограничивает использование метода, поскольку ограничители расхода и дозирующие устройства должны быть прецизионными. Кроме того, чистые баллонные газы

всегда доступны, а стоимость подобных устройств значительна. Один из таких дозаторов для разбавления диоксида серы описан в работе французских исследователей [201] и состоит из баллонов с газами, термометра, системы манометров, ротаметров, вентиля тонкой регулировки и дозирующих кранов. Для очистки газов, используемых для разбавления, применяют систему очистки, состоящую из пяти ловушек с карбопаком, активным углем, молекулярными ситами 3А, серной кислотой на силикагеле и карбосивом [202]. В специальных системах разбавления можно генерировать более 230 соединений, включающих газы, пары, дымы и аэрозоли в количестве 10^{-1} — $10^{-4}\%$ [203].

Другим вариантом динамического метода является медленное введение дозирующей примеси в струю газа-разбавителя. Однако равновесие в такой системе устанавливается очень медленно, особенно при работе с веществами низких концентраций. Кроме того, при переходе от одного типа пробы к другому приходится тратить много времени на чистку прибора. Этот метод применяют для получения смесей концентрацией от $10^{-4}\%$ до 50% [14] и почти не используют для веществ, которые являются жидкостями при температуре выше 0°C . Концентрация каждого газа может быть варьирована изменением его скорости в потоке газа-разбавителя, а вычисление искомой концентрации связано с парциальными скоростями каждого газа [29]:

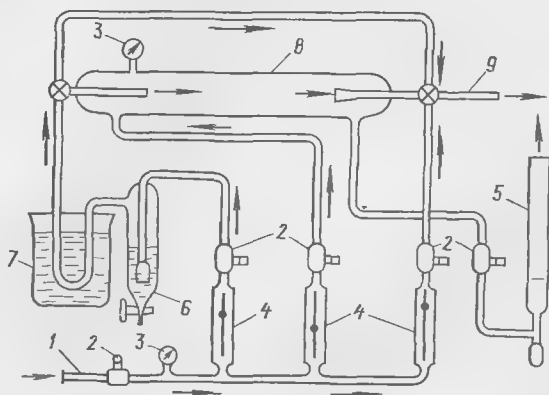
$$c_g = \frac{F_c M}{(F_c + F_d) 22,4} \cdot 10^3 \quad (\text{III.1})$$

где c_g — концентрация исследуемого газа, мг/м^3 ; M — молекулярная масса газа; F_c и F_d — скорости потоков калибруемого газа и газа-разбавителя, мл/мин ; 22,4 — молярный объем, л.

Одна из установок для получения стандартной газовой смеси токсичных веществ динамическим методом приведена на рис. III.1 [14]. Такая пневматическая система позволяет готовить и бинарные газовые смеси при концентрации компонентов на уровне $10^{-4}\%$ с коэффициентом вариации 1—2%.

Рис. III.1. Схема установки для получения стандартных газовых смесей динамическим методом [14]:

1 — ввод воздуха или инертного газа; 2 — вентили тонкой регулировки; 3 — манометры, 4 — ротаметры; 5 — пенный измеритель расхода газа; 6 — определяемый компонент; 7 — термостатируемая баня; 8 — смешительная камера; 9 — вывод газовой смеси.



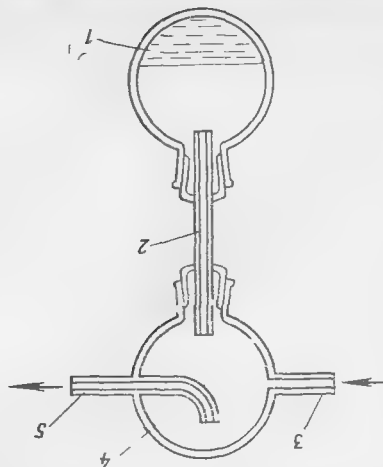


Рис. III.2. Диффузионная ячейка [14]:
1 — сосуд с определяемым жидким компонентом; 2 — диффузионная трубка; 3 — ввод газа-разбавителя; 4 — смесительная камера; 5 — вывод газовой смеси.

Простое устройство для калибровки детекторов в области малых концентраций, основанное на принципе разбавления, состоит из пластикового мешка с пробкой и штуцером, к которому присоединен вакуумный насос для создания потока газа из мешка в штуцер. Под действием проходящего через штуцер газа-

разбавителя поток газа из мешка может разбавляться до 1 : 3000 с точностью $\pm 1\%$, причем эта точность достигается уже через несколько секунд после начала работы прибора [14]. Освоен серийный выпуск отечественных динамических установок типа УПГС для получения низких концентраций токсичных газов, необходимых для калибровки фотоколориметрических газоанализаторов. Принцип действия установки заключается в выдувании паров калибруемых веществ из барботера с раствором исследуемых примесей и последующем разбавлении этих паров воздухом. Метод позволяет получать стандартные смеси с воздухом паров синильной кислоты, фосгена, аммиака, формальдегида и некоторых других веществ в концентрациях от 0,1 до 1,0 мг/м³.

Несколько меньше распространены электролитические методы микродозировки веществ с целью приготовления калибровочных смесей газов [197]. Электролизом расплавленной при 250 °С эвтектической смеси нитратов натрия и калия при пропускании осушенного аргона со скоростью 200 мл/мин через катодную и анодную секции кулонометрической ячейки удастся получить концентрации диоксида азота на уровне 10⁻⁶%. Изменяя плотность тока и скорость газа-разбавителя, можно варьировать эти концентрации в широком диапазоне. Электрохимическая реакция генерирования сероводорода



позволила получить низкие концентрации этого газа после смешения с газом-разбавителем. Кулонометрический дозатор галогенов в концентрации менее 1 мг/м³ с погрешностью около 7% (отн.) использовали для градуировки и контроля правильности работы анализаторов галогенов при определении их в атмосфере [204].

Этот метод является одним из наиболее простых. Ячейка (камера) состоит из двух бутылей (колб), соединенных наподобие штанги с помощью диффузионной трубки (рис. III.2). Нижняя колба содержит исследуемое вещество и насыщенный пар, который диффундирует в верхнюю часть колбы и смешивается с потоком газа-разбавителя. Скорость диффузии (в мг/с) можно вычислить по формуле

$$\gamma = 2,303 \frac{DPA}{RTL} \lg \frac{P}{P-p} \quad (\text{III.2})$$

где D — коэффициент диффузии пара, см²/с; P — общее (суммарное) давление в камерах, кПа; M — молекулярная масса паров диффундирующей жидкости; A — площадь поперечного сечения соединительной трубки, см²; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, °К; L — длина диффузионной трубки, см, p — давление паров диффундирующей жидкости при температуре T , кПа.

Поскольку значения D и p зависят от температуры, ячейку необходимо термостатировать. Экспериментально скорость диффузии определяется по потере массы. Недостатком ячейки является необходимость периодической калибровки ее перед использованием. Этот же изъян имеет и однокамерная диффузионная ячейка, однако с помощью последней можно получать более точные результаты для концентраций от 10^{-3} до 1,0%.

ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ

Предложенный Ловеллоком метод экспоненциального разбавления применяют для получения газовых смесей в большом интервале концентраций. Этот метод основан на анализе газовых смесей известного состава, которые разбавляются газом-носителем с заданной скоростью [14]. Типичное устройство, применяемое для этой цели, изображено на рис. III.3. Исходную газовую смесь известного состава вводят в сосуд либо путем продувки его готовой смесью, либо путем ввода с помощью шприца определенной массы жидкого компонента в известный объем газа. Магнитная мешалка приводит во вращение крыльчатку, которая быстро перемешивает газы. Объем газа в смесительной камере должен быть известен. Его можно определить простым методом, например, измерив объем воды, заполняющей камеру. Подготовив камеру к работе, открывают входной и выходной краны. При этом газ-разбавитель поступает в камеру с постоянной скоростью и быстро смешивается с находящейся в ней газовой смесью. Концентрация определяемого компонента c (в мг/м³) в газе, выходящем из камеры, изменяется во времени по экспоненциальному закону, ее определяют по уравнению

$$c = c_0 e^{-\tau v/V} \quad (\text{III.3})$$

где c_0 — концентрация определяемого компонента в исходной смеси, мг/мл; τ — время, мин; v — скорость потока газа-разбавителя (а также газа, выходящего из камеры), мл/мин; V — емкость смесительной камеры, мл.

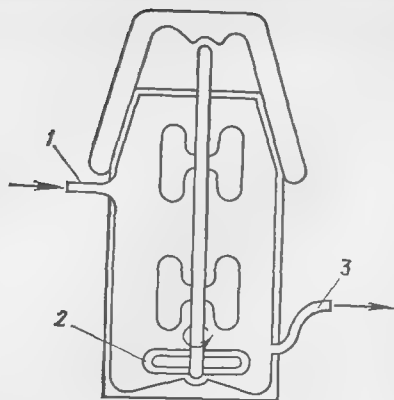


Рис. III.3. Устройство для получения стандартных газовых смесей методом экспоненциального разбавления [14]:

1 — ввод газа-разбавителя; 2 — магнитная мешалка; 3 — вывод газовой смеси.

Метод экспоненциального разбавления газов позволяет в одном опыте охватить большой интервал концентраций. Так, если емкость смесительной камеры равна 300 мл, а скорость газа-разбавителя 500 мл/мин, то за 60 мин концентрация смеси на выходе изме-

нится на четыре с половиной порядка. Благодаря этому описанный метод позволяет в одном опыте охватить весь линейный динамический диапазон детектора. Поскольку обычно разбавление газа можно осуществлять с достаточной точностью и воспроизводимостью, все калибровочные кривые также могут быть получены в одном эксперименте.

Теоретически метод пригоден для получения сколь угодно малых концентраций и может быть использован для калибровки детекторов до предела их чувствительности [14]. Однако на практике следует учитывать летучесть исследуемого вещества и его способность к адсорбции. Поэтому метод экспоненциального разбавления более всего пригоден для газов и соединений с высоким давлением паров. При использовании стеклянных смесительных камер при создании низких концентраций калибруемых веществ происходит значительная сорбция примесей на внутренних поверхностях стенок камеры, что снижает точность метода. Значительно понижает точность и дозировка исследуемого газа с помощью шприца, для этой цели лучше всего пользоваться дозирующим устройством. Способ экспоненциального разбавления дает наилучшие результаты при создании не очень низких концентраций нерекционноспособных газов, его используют реже других методов при калибровке детекторов.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОНИЦАЕМЫХ ТРУБОК

Чаще всего для создания калибровочных смесей используют метод, предложенный американскими исследователями [205]. Он основан на диффузии исследуемого газа через трубку из полимера, например из фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП-тефлон). Метод был разработан и использован для приготовления смесей с низкими концентрациями оксидов серы, азота и углерода, бензола, фторированных углеводородов и легких углеводородов C_3 — C_4 . Внутренний диаметр диффузионной трубки составляет примерно 1,5—4,5 мм, а толщина сте-

нок колеблется от 0,4 до 0,8 мм. Скорость диффузии газов и паров через стенки трубки пропорциональна длине трубки (толщине ее стенок и площади поверхности) и является экспоненциальной функцией абсолютной температуры, которую необходимо тщательно контролировать. Скорость диффузии зависит и от молекулярной массы газа-разбавителя, проходящего с внешней стороны трубки, и от его влажности, если исследуемое вещество взаимодействует с водой.

Скорость диффузии из проникаемой трубки приблизительно описывается законом диффузии Фика [205]:

$$V_d = DAs \frac{P_t - P_0}{W} \quad (\text{III.4})$$

где V_d — объем диффундирующего газа, мл; D — коэффициент диффузии газа, нг/см·мин; A — площадь поверхности трубки, см²; s — растворимость газа в материале трубки, мкл/г; P_t — давление внутри, гПа; P_0 — давление вне трубки с калибруемым веществом, гПа; W — толщина стенок трубки, см.

Так как растворимость s и коэффициент диффузии D зависят от температуры, трубку следует тщательно термостатировать в течение всего процесса калибровки. Точность термостатирования не должна быть ниже $\pm 0,1^\circ\text{C}$, поскольку изменение температуры на 1°C приводит к изменению скорости диффузии почти на 10% [197].

Экспериментально скорость диффузии можно вычислить по измерению потери массы трубки за длительный период времени, которая обычно выражается в нанограммах на 1 см длины трубки в 1 мин. Скорость потери массы проникаемых полимерных трубок, заполненных фреонами, иллюстрируется рис. III.4. Одним из недостатков метода является необходимость постоянно-го и очень точного взвешивания трубки с охлажденным газом, для чего используют автоматические микровесы. Неудобство работы с проникаемыми трубками заключается еще и в том, что для установления постоянной скорости

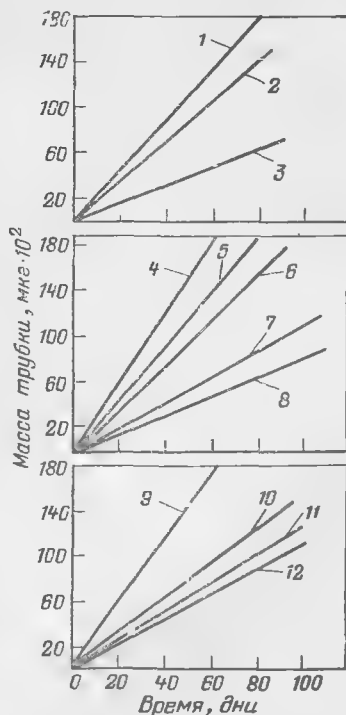


Рис. III.4. Скорость потери массы проникаемыми трубками, содержащими галогенуглеводороды [206]:

1 — C_2Cl_4 ; 2 — CCl_3CH_3 ; 3 — $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (фреон 113);
4 — $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ (фреон 114); 5 — CHClF_2 (фреон 22);
6 — CHCl_2F (фреон 21); 7 — CCl_2F_2 (фреон 12); 8 —
 CCl_4 ; 9 — CH_2Cl_2 ; 10 — CCl_3F (фреон 11); 11 —
 CHCl_3 ; 12 — C_2HCl_3 .

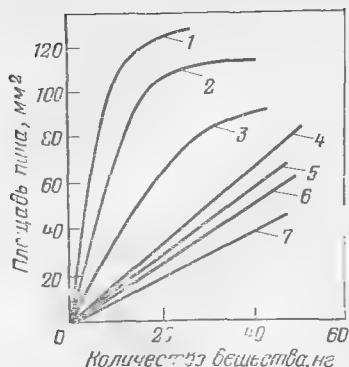


Рис. III.5. Калибровочные графики для определения галогенуглеводородов на хроматографах с ЭЗД, полученные с помощью проницаемых трубок [206]:

1 — CCl_4 ; 2 — CCl_2F (фреон 11); 3 — C_2Cl_4 ; 4 — CCl_2F_2 (фреон 12); 5 — CH_3CCl_3 ; 6 — $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (фреон 113); 7 — C_2HCl_3 .

диффузии через трубку требуется довольно длительное время — в лучшем случае несколько дней. Достоинством способа диффузии газов и паров через полимерные мембраны является постоянство диффузии в течение длительного времени, иногда даже в течение нескольких лет. Суммарная погрешность такой дозировки вещества складывается из погрешности взвешивания трубок, их термостатирования и расхода газа-носителя и составляет всего лишь 1–2% [197]. Типичная кривая калибровки хроматографа с ЭЗД микроконцентрации галогенуглеводородов представлена на рис. III.5 [206].

Зная скорость диффузии данного газа при определенной температуре, можно вычислить длину проницаемой трубки, необходимую для конкретной калибровки [205]. Например, чтобы откалибровать детектор по сероводороду, нужно вычислить скорость диффузии этого газа, которая при 40 °C равна 280 нг/(см·мин). Если H_2S -монитор работает со скоростью 100 мл/мин и подает в атмосферу около 0,1 мг/м³ сероводорода, то длина диффузионной трубки может быть вычислена делением требуемой скорости диффузии v_R (в нг/мин) на v_m — скорость диффузии через трубку из подобного материала [в нг/(см·мин)], т. е. $L = v_R/v_m$. Переводя ppm в нг/мл, имеем:

$$0,10 \text{ ppm} \cdot 34,04 (M \text{ H}_2\text{S}) / 2,404 = 3,404 / 2,404 = 1,42 \text{ нг/мл};$$

$$1,42 \text{ нг/мл} \cdot 100 \text{ мл/мин} = 142 \text{ нг/мин};$$

$$L = 142 \text{ нг/мин} / 280 \text{ нг/(см·мин)} = 0,51 \text{ см}$$

Помимо тефлоновых трубок и трубок из ФЭП-тефлона используют диффузионные трубки из силиконовой резины, полипропилена, полиэфира, полиамида и поливинилфторида. Такие системы позволяют создавать смеси газов с концентрацией 10⁻²–10⁻⁴% без дополнительного разбавления смеси [207]. Проницаемые трубки используют для калибровки и приготовления стандартных смесей с очень низкими концентрациями галогенуглеводородов [206, 208], оксидов азота и углерода, метана и легких углеводородов, винилхлорида [209], хлороводорода [207], сероуглерода и метилмеркаптана [209], диоксида азота [210], аммиака, фтороводорода и фосгена [211], причем даже трубки с таким агрессивным газом, как фтороводород, служат не менее 6 месяцев. Нагреванием тефлоновой трубки с таким труднолетучим веществом, как 2,4-толуилendiизоцианат, можно

тенерировать низкие концентрации этого токсичного соединения [212].

Принцип диффузии вещества через полимерные пленки положен в основу конструкции динамической установки «Микрогаз» [213]. Анализируемое вещество с помощью медицинского шприца вводят в ампулу из фторопласта, которую затем герметически запаивают в специальном электрическом устройстве (температура 350—400 °С) и помещают в термостат с интервалом нагрева от +45 до +169 °С, ± 1 °С. Через термостат пропускают чистый и сухой азот, который разбавляет диффундирующие через стенки ампул вещества до определенной концентрации.

Количество вещества, диффундирующее через фторопласт, определяется по потере массы ампулы за определенный промежуток времени. Зная скорость диффузии и скорость потока газа-носителя, омывающего ампулу, можно рассчитать концентрацию c (в мг/дм³) вещества на выходе установки:

$$c = \frac{\Delta m}{K_d Q} \quad (\text{III.5})$$

где Δm — потеря массы ампулы в единицу времени при рабочей температуре термостата, мг/ч; K_d — коэффициент деления потока газа-носителя; Q — расход газа-разбавителя, дм³/ч.

Термостатирующая камера выходит на режим около 3 ч. Габариты прибора 505×490×210 мм, масса 20 кг. Установку «Микрогаз» применяют для приготовления газовых и парогазовых смесей, содержащих микроконцентрации токсичных химических веществ, используемых для калибровки аналитических приборов и разнообразных газоанализаторов состава загрязнений воздуха.

Техника закупоривания (герметизации) тефлоновых трубок описана в работе [211]. Для получения еще более низких концентраций калибруемых веществ (10^{-5} — $10^{-7}\%$) применяют сосуда из стекла или металла (например, баллончики для газовых сифонов) с тефлоновой пробкой или заглушкой в виде трубки из полимера [206, 210]. В этом случае диффузия вещества происходит через небольшую поверхность полимера.

Поскольку скорость диффузии остается практически постоянной в течение всего времени работы диффузионной трубки, этот метод, по-видимому, является наилучшим из всех разработанных до сих пор динамических способов приготовления калибровочных газовых смесей.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ

Из других способов приготовления стандартных калибровочных смесей следует упомянуть гравиметрический метод, использованный японскими химиками для калибровки газоанализаторов при определении в атмосфере до $10^{-4}\%$ таких загрязните-

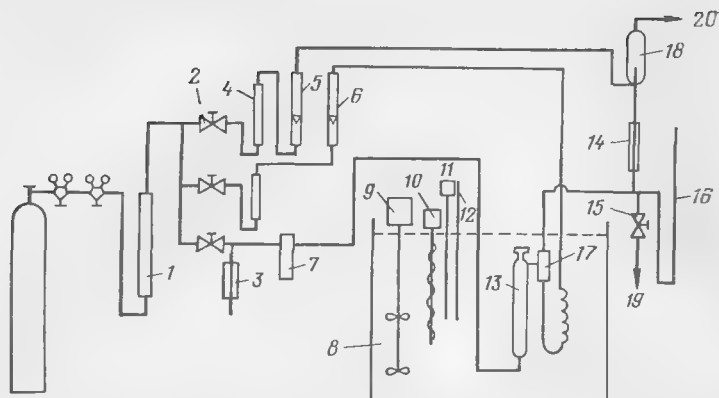


Рис. III.6. Схема установки для приготовления низких концентраций стандартных веществ методом десорбции [217]:

1 — трубка с молекулярными ситами; 2, 15 — игольчатый вентиль тонкой регулировки; 3, 14 — капилляры; 4 — трубка с молекулярными ситами и активным углем; 5, 6 — ротаметры; 7 — капиллярный измеритель скорости потока газа; 8 — термостат; 9 — мешалка; 10 — подогреватель; 11 — контактный термометр; 12 — термометр; 13 — сатуратор; 16 — манометр; 17, 18 — разбавители; 19, 20 — выход в атмосферу.

лей, как оксиды азота серы и углерода, углеводороды и некоторые другие соединения [214]. В этом случае стандартные смеси газов готовят в хромированных баллонах. Этот же метод использовали и американские аналитики для калибровки ПИД микроколичествами винилхлорида при определении его в воздухе рабочей зоны. Простота и надежность метода сделали его общепризнанным и позволили рекомендовать для использования в стандартной методике определения этого опасного вещества в воздухе промышленных предприятий [215].

Метод получения искусственных смесей генерированием токсичных веществ из буферных растворов разработан японскими химиками [216]. Осушенный и очищенный от примесей подогретый воздух пропускают с фиксированной скоростью через поглотители с водными растворами ($\text{pH}=5-12$) цианида калия (получение цианистоводородной кислоты), сульфида натрия (сероводород) сульфита или гидросульфита натрия (диоксид серы), нитрата натрия (оксиды азота) и гидрокарбоната аммония (аммиак). Метод позволяет создавать концентрации этих веществ $10^{-4}-10^{-5}\%$ с погрешностью не более 2—3% (отн.).

Оригинальная лабораторная установка для приготовления очень низких концентраций паров органических соединений для калибровки газохроматографических детекторов описана в работе [217]. Метод основан на точном разбавлении потока насыщенной газовой смеси потоком чистого газа. Точно контролируемый поток газа (азот) с небольшой скоростью пропускают через термостатируемый контейнер (сатуратор) (рис. III.6), заполненный твердым хроматографическим носителем, пропитанным калибруемым веществом (ацетон, бензол, гексан и др.).

Этим способом создается поток насыщенных паров вещества. Поток разбавляется в смесительной камере большим количеством чистого газа-разбавителя (азот), а небольшая часть разбавленной смеси вновь разбавляется чистым газом в другой смесительной камере.

В случае приготовления смеси с одним стандартным веществом содержание стандарта в конечной смеси рассчитывают по уравнениям

$$c_{i1} = \frac{P_i^0 M_i}{RT} \cdot \frac{P}{P - P_i^0} \cdot \frac{F_s}{F_s + F_{d1}} \cdot \frac{RT}{PV} \quad (\text{III.6})$$

$$c_{i2} = c_{i1} \frac{F_c}{F_c' + F_{d2}} \quad (\text{III.7})$$

где c_{i1} и c_{i2} — концентрации стандарта i на выходе из разбавителя насыщенного потока и на выходе разбавителя после капиллярного делителя, мг/л; P_i^0 — давление насыщенного пара стандарта; M_i — молекулярная масса стандарта; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура сатуратора (термостата); P — абсолютное давление на выходе из сатуратора; F_s и F_{d1} — объемные скорости чистого газа (азот) на входе в сатуратор и первый разбавитель (позиция 17, рис. III.6) соответственно; V — исправленный молярный объем насыщенной газовой смеси; F_c и F_c' — объемные скорости газовой смеси и разбавленного газа только в смеси на выходе из разделительного капилляра (позиция 14, рис. III.6) соответственно; F_{d2} — объемная скорость чистого газа на входе во второй разбавитель (позиция 18, рис. III.6); $P_i^0 M_i / RT$ — масса компонента i (стандарта) в единице объема насыщаемой газовой смеси; $P / (P - P_i^0)$ — фактор, показывающий увеличение скорости потока в сатураторе вследствие испарения вещества i ; $F_s / (F_s + F_{d1})$ — степень разбавления; RT / PV — поправка на неидеальное поведение насыщенной газовой смеси.

Подобные уравнения можно использовать и для одновременного применения двух и более сатураторов, т. е. для нескольких стандартных веществ, приготавливаемых одновременно. В результате двухстадийного разбавления можно создавать концентрации анализируемых веществ на уровне 10⁻⁷% с относительной ошибкой около 4%. В обычных условиях термостатирования сатуратора (20—25 °C) метод пригоден для создания микроконцентраций органических веществ, кипящих при температуре выше 40—50 °C. Точность метода для концентраций около 10⁻⁴% (около 1 мг/м³) составляет всего 2% (отн.).

Метод мобилен, позволяет быстро переходить от одной концентрации к другой (всего несколько минут) и от одного калибруемого вещества к другому, а область применения метода можно, по-видимому, значительно расширить термостатированием сатуратора. Очевидно, в настоящее время — это наиболее удобный и точный метод создания очень низких концентраций стандартных веществ для калибровки детекторов.

Метод десорбции газообразных примесей с сорбента использовали для создания микроконцентраций реакционноспособных неорганических газов (хлор, диоксид азота, хлороводород и др.) [218]. Около 20 г активного угля БАУ насыщают исследуемым газом, продувают сорбент чистым и сухим воздухом и смеси-

вают его с чистым углем в отношении 1:5. Поток воздуха, содержащий калибруемые вещества в низких концентрациях, создавали с помощью электроасpirатора пропусканием воздуха со скоростью 0,5 л/мин через U-образную трубку с сорбентом. Концентрации хлора оставались постоянными (на уровне 1—2 мг/м³) в течение 3 ч, а для диоксида азота концентрации в интервале 4,8—6,8 мг/м³ при 95% доверительной вероятности держались практически постоянными в течение нескольких месяцев. По нашему мнению, метод десорбции является одним из лучших методов подобного рода для оксидов азота.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ СМЕСЕЙ АЭРОЗОЛЕЙ

Искусственная атмосфера, содержащая аэрозольные частицы (твердые или жидкие) в низких концентрациях и необходимая для калибровки и проверки аналитических приборов и детекторов, может быть генерирована с помощью следующих технических приемов [9]: 1) распыление растворов; 2) атомизация; 3) конденсация; 4) термическое разложение; 5) диспергирование порошка.

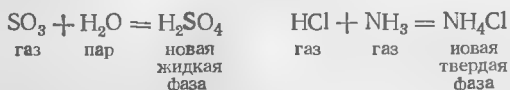
Первый способ применим для веществ, растворимых в органических и неорганических растворителях. Предусматривается разбрызгивание раствора с образованием тумана (аэрозоля). Частицы больших размеров удаляют с помощью импактора, а оставшиеся мелкие частицы вещества смешивают со свободным от примесей растворителем, который затем испаряют. В результате испарения остающиеся в растворителе частицы покидают его, образуя поток аэрозольных частиц определенной концентрации.

Жидкие аэрозоли нетрудно получить и с помощью прямой атомизации, например, пневматическим способом. При использовании пневматического атомизатора концентрация аэрозольных частиц варьируется изменением давления подаваемого в атомизатор воздуха. Диаметр частиц аэрозоля, получаемых с помощью небольшого пневматического атомизатора, равен нескольким микрометрам. Метод прямой атомизации использовали для получения тестовой аэрозольной атмосферы диметилфталата (жидкость) и дибутилфосфата (твердое вещество с низкой температурой плавления).

В конденсационном методе требуется паровоздушная смесь, полностью насыщенная (перенасыщенная) соответствующим паром. Конденсация перенасыщенного пара может происходить или на частицах твердого вещества, присутствующих в газе (гетерогенное ядрообразование), или на группах молекул исследуемого пара, возникающих произвольно в результате флуктуационных сгущений (гомогенизация). Центрами конденсации также могут быть ионы. Этим методом можно приготовить аэрозоль с частицами около 0,01 мкм. Хотя конденсация является лучшим методом генерирования монодисперсных аэрозолей, этот способ

пригоден и для получения полидисперсных аэрозольных частиц. Метод конденсации использовали, например, для получения аэрозоля, содержащего динитросоединения.

С помощью конденсационных методов получают высокодисперсные и однородные по дисперсности аэрозоли. Одним из способов генерирования тестовой атмосферы, содержащей аэрозольные частицы, являются химические реакции (конденсационный метод), приводящие к появлению новых жидких или твердых фаз (например, хлорида аммония при взаимодействии газообразного хлороводорода и аммиака) с низким давлением насыщенного пара. Примером этого процесса может служить образование хлорида аммония или испарение триоксида серы во влажном воздухе:



Метод термического разложения используют для приготовления аэроэмульсий (туманов), частицы аэрозоля которых представляют собой капельки шарообразной формы, в отличие от аэросуспензий (дымы и пыль), содержащих во взвешенном состоянии кристаллики вещества, их обломки, аморфные образования разнообразной формы или агрегаты-хлопья, состоящие из отдельных мелких частиц. Этот метод применим для получения аэрозолей оксидов металлов, которые легко разлагаются при нагревании (оксиды железа, ванадия и др.) и некоторых ароматических аминов [219].

Аэрозоли минеральных частиц и некоторых других материалов могут быть получены диспергированием. Этот метод приводит к образованию полидисперсных и сравнительно грубодисперсных аэрозолей (пыли, порошки и др.).

Для точного установления концентраций вещества в смеси аэрозольных частиц, газов или паров различной природы и независимо от способа получения стандартной аэрозольной атмосферы (или стандартных смесей воздуха с газами или парами токсичных веществ) применяют способы отбора пробы воздуха, содержащего газы, пары или аэрозоли, описанные в гл. II, с последующим анализом сконцентрированных примесей выбранным методом анализа (см. гл. IV, VI, VII).

В качестве примера рассмотрим создание стандартных смесей ароматических аминов с воздухом методом конденсации [219]. Это можно сделать двумя способами. В одном из них готовили смесь с воздухом 11 ароматических аминов в концентрациях от 1 до 1000 нг/л, пропуская воздух через смесь аминов с песком, а в другом способе разбавляли воздухом пары аминов, диффундирующие в воздушный поток из резервуара, содержащего амины. Приготовленные смеси сохраняются неизменными в течение нескольких месяцев.

Для анализа полученных композиций стандартных смесей аминов с воздухом пропускают 1 л смеси со скоростью 250 мл/мин через жидкостной поглотитель с хлороводородной кислотой, добавляют в полученный раствор небольшое количество раствора тетрабората натрия, гептафторбутирилхлорида и циклогексана. После расслаивания полученного раствора аликвотную часть циклогексанового слоя, содержащую гептафторбутирильные производные аминов, исследовали методом ГЖХ на стеклянной колонке (1,5 м×6 мм) с 2% силиконовой НЖФ SE-52 или 5% неопентилгликольсукцината на хромосорбе W с применением ЭЗД с никелем-63.

КАЛИБРОВКА ДЕТЕКТОРОВ

Калибровка аналитических приборов сводится к определению количественной зависимости между концентрацией анализируемого вещества (токсичных примесей в воздухе) и сигналом применяемого детектора (ПВД или ЭЗД в газовой хроматографии, болометр в ИК-спектроскопии, фотоумножитель в УФ-спектрофотометрии и т. д.).

Предположив, что зависимость сигнала детектора от размера пробы линейна, можно использовать для построения градуировочных графиков метод наименьших квадратов [14]. При определении в воздухе микропримесей токсичных веществ чаще всего используют абсолютную калибровку детектора анализируемыми веществами, причем каждое измерение проводится 5—6 раз. К недостаткам метода относится длительность процедуры (особенно при анализе многокомпонентных смесей загрязнителей) и необходимость наличия чистых индивидуальных веществ (компонентов пробы), что часто невозможно. Поэтому метод абсолютной калибровки оптимален лишь для точного (корректного) определения особо токсичных веществ пробы, определение которых является наиболее важной задачей данного анализа. Во всех остальных случаях, особенно при анализе большого количества однородных соединений, входящих в состав анализируемой пробы, например углеводородов гомологического ряда и др., более оправдано использование метода внутреннего стандарта [15]. Хотя точность определения микропримесей вредных веществ в воздухе с применением метода абсолютной калибровки детектора колеблется от 12 до 16% (для аналитической процедуры в целом), а для метода внутреннего стандарта составляет 15—25% (отн), применение последнего способа калибровки зачастую оправдано и целесообразно.

Некоторое снижение точности анализа при использовании метода внутреннего стандарта часто вполне допустимо (когда суммарная относительная ошибка всей аналитической процедуры не превышает 25%), особенно при определении в воздухе микропримесей малотоксичных углеводородов (ПДК составляет от 50 до 300 мг/м³), некоторых спиртов, кетонов, альдегидов, жирных

кислот (ПДК составляет от 10 до 30 мг/м³) и некоторых других химических соединений с ПДК более 10 мг/м³. Кроме того, применение этого метода калибровки сильно экономит время и позволяет реализовать такие аналитические определения, осуществление которых при использовании метода абсолютной калибровки детектора просто невозможно из-за отсутствия чистых индивидуальных веществ, нужных для калибровки, но в то же время труднодоступных.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИМЕСЕЙ

Основным этапом определения микропримесей токсичных веществ в воздухе является качественный анализ (идентификация компонентов загрязнений воздуха), определяющий правильность последующего количественного анализа примесей. Для осуществления этого важного этапа определения загрязнений воздуха в каждом методе анализа используют специфические приемы идентификации индивидуальных веществ или групп веществ (например, характеристики удерживания в газовой хроматографии, характерные полосы поглощения в абсорбционной спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии и т. д.).

Выбор метода количественного анализа состава исследуемой смеси загрязнителей воздуха определяется природой токсичных веществ, их концентрацией в воздухе и целью и задачами анализа (анализ фоновых загрязнений атмосферы, анализ источников загрязнения, определение индивидуальных веществ, обоснование стандартов качества воздуха и т. д.). Концентрации загрязняющих воздух веществ обычно выражаются либо в мг/м³ или мкг/м³, либо в виде объемного соотношения газов: 1 часть на 10⁶ объемов воздуха (ppm) или 1 часть на 10⁹ объемов воздуха (ppb). В отечественной практике применяют массовое выражение концентраций, в европейских странах — оба способа, в США принято выражение концентраций загрязнителей в ppm и ppb*. Преимущество этого способа заключается в том, что такая концентрация не зависит от давления и температуры воздуха, в то время как показатель мг/м³ изменяется в соответствии с газовыми законами.

Пересчет одних единиц в другие осуществляется по таблицам (см. Приложение к монографии [38]) или по формулам

$$\text{ppm} = \text{мг/м}^3 \cdot \frac{\text{молярный объем}}{\text{молярная масса}} \quad (\text{III.8})$$

$$\text{мг/м}^3 = \text{ppm} \cdot \frac{\text{молярная масса}}{\text{молярный объем}} \quad (\text{III.9})$$

Молярный объем равен 22,4 л. Это значение в большей степени подходит для отдельных токсичных веществ при очень низ-

* 1 ppm = 10⁻⁴ %, 1 ppb = 10⁻⁷ %.

кой концентрации, чем значения, полученные путем расчета в соответствии с плотностью газов, поскольку последняя, как правило, определяется для чистого газа при нормальном давлении [2].

Количественный анализ состава воздуха охватывает широкий интервал концентраций (почти 6 порядков), если учесть весьма различные пределы токсичности (часто адекватные ПДК), а также фактически имеющие место концентрации вредных веществ, в атмосфере и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий. Если для диоксида углерода встречается на практике и, следовательно, представляет интерес интервал от 10^{-2} до $10^{-1}\%$, то для фтороводорода концентрация $10^{-7}\%$ уже считается опасной и должна приниматься во внимание [2]. В то же время при определении в воздухе нерекционноспособных углеводородов C_5-C_{12} парафинового ряда (ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м^3) нет смысла даже в дифференцировании этих малотоксичных соединений, и их часто определяют суммарно, например, с помощью ПИД без хроматографической колонки [15].

Содержание токсичного вещества в пробе (обычно в мг или мкг), найденное с помощью одного из примененных методов анализа, пересчитывают на концентрацию токсичного соединения в воздухе (в мг/м^3) по следующей формуле [23]:

$$c = \frac{aV}{V_{\text{ж}}V_{\text{ст}}} \quad (\text{III.10})$$

где a — содержание вещества, найденное в анализируемом объеме жидкости, мкг; V — общий объем жидкости (например, поглотительного раствора или растворителя-экстрагента), мл; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкости, взятой для анализа, мл; $V_{\text{ст}}$ — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 20°C и давление 101 кПа), л.

При этом следует учитывать, что при аспирационном отборе проб воздуха $V_{\text{ст}}$ рассчитывается по формуле

$$V_{\text{ст}} = \frac{V_t 273P}{(273 + t) 101} \quad (\text{III.11})$$

где V_t — объем воздуха при температуре t в месте отбора пробы, л; P — атмосферное давление, кПа.

МЕТРОЛОГИЯ

Метрологические характеристики количественных методик определения вредных веществ в атмосфере и воздухе рабочей зоны определяются ГОСТ 16263—70, ГОСТ 12.1.005—76, ГОСТ 12.1.007—76 и ГОСТ 12.1.016—79 [22, 23]. Метрологическая аттестация методов определения микроконцентраций газов в воздухе изложена в обзорах [220, 221], а основные термины, определения и обозначения для метрологических характеристик анализа вещества (на основе ГОСТ 16263—70 «Метрология.

Термины и определения» и материалов Международного союза чистой и прикладной химии — ИЮПАК — за 1972 г.) приведены в работе [222].

Подробное рассмотрение метрологических характеристик анализа вещества содержит монография [223]. Поскольку в метрологических задачах изучаемый объект в простейшем случае предполагается неизменным, имеющим строго определенное значение измеряемой величины, всякое отклонение результата измерения от этого значения рассматривают как погрешность измерения. Различают три вида погрешностей, имеющих различную вероятностно-статистическую природу.

Грубые погрешности — это погрешности, существенно превышающие те, которые можно ожидать при данных условиях измерения. Обычно они связаны с нарушением условий измерения, предусмотренных методикой. Грубые погрешности обычно исключают из рассмотрения, если найдены вызвавшие их причины.

Систематическая погрешность часто определяется как погрешность, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины [223]. Систематическая погрешность результатов анализа представляет собой статистически значимую разность между средним и действительным значениями содержания определяемого компонента [222]. Другими словами, это отклонение среднего значения измеряемой величины от действительного значения при сколь угодно большом увеличении числа единичных измерений, образующих среднюю [223]. Под действительным значением понимают экспериментально найденное значение измеряемой величины, максимально близкое к истинному. В простейших случаях систематическая погрешность (возникающая, например, вследствие изменений условий измерения — температуры, давления, силы тока в сети питания, влияния сопутствующих примесей и т. д.) является постоянной и может быть учтена в виде поправки к результату измерения.

Случайная погрешность определяется как погрешность, изменяющаяся случайным образом [223]. Эта погрешность обусловлена либо изменением факторов, поддержание которых на заданном уровне не предусматривается методикой измерения, либо недоступных контролю изменением уровня контролируемых факторов.

Систематическую и случайную погрешности измерения можно объединить понятием погрешности измерения (суммарная погрешность). Это целесообразно в тех случаях, когда раздельное определение этих погрешностей невозможно или нецелесообразно.

Приведенная выше классификация погрешностей [223] позволяет охарактеризовать качество измерений состава вещества исходя из понятий правильности, сходимости и воспроизводимости измерений.

Правильность есть качество анализа, отражающее близость к нулю систематических погрешностей его результатов [222]. Иными словами, правильность можно охарактеризовать [223] как отсутствие статистически значимого отклонения результата анализа от надежно установленного содержания анализируемого компонента в пробе. Правильность анализа примесей может быть проверена либо с помощью контрольного анализа, выполняемого контрольным способом, особо надежным (но и сложным, и поэтому не часто применяемым), либо путем контрольного анализа смеси загрязнений воздуха известной концентрации и состава [2]. Опыт показывает [223, 224], что в аналитической практике редко приходится встречаться с постоянными по величине систематическими погрешностями, а закон их распределения в большинстве случаев остается неизвестным. Поэтому необходима разработка таких условий анализа примесей, которые позволяли бы свести систематическую погрешность к статистически незначимой величине.

Сходимость и воспроизводимость результатов анализа по существу характеризуют одно и то же качество методики: близость результатов анализа одной и той же пробы [220—223]. Сходимость характеризует рассеяние результатов анализа, выполненных при наименьшем числе неконтролируемых факторов, а воспроизводимость — при наибольшем [223]. Важно подчеркнуть, что сходимость и воспроизводимость характеризуют рассеяние результатов, выполненных по одной и той же методике анализа. В аналитической практике сходимость часто отождествляют с внутрилабораторной, а воспроизводимость — с межлабораторной погрешностью.

Число составляющих методику операций, которые должны повторяться при выполнении единичных измерений, для характеристики воспроизводимости зависит от назначения методики. Воспроизводимость следует характеризовать по всей совокупности этих операций, составляющих анализ вещества. Только в этом случае можно корректно оценить качество анализа, особенно межлабораторную воспроизводимость его результатов. Однако, оценивая количественную сторону аналитических измерений, всегда следует помнить о качественном анализе соединений анализируемой пробы. Ошибки при идентификации исследуемых соединений (особенно в случае анализа сложных композиций загрязнений воздуха) могут свести на нет и сделать фактически бессмысленным последующий количественный анализ [15].

Другой важной метрологической характеристикой аналитического метода является предел обнаружения. Согласно [222], предел обнаружения — наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью. Предел обнаружения находят при помощи градуировочной характеристики по величине минимально обнаруживаемого аналитическо-

го сигнала. Градуировочная характеристика определяется как зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц или графиков, либо как зависимость определяемого содержания компонента от аналитических сигналов в виде формул (аналитическая функция), таблиц или графиков.

Для практической оценки методики определения загрязнений воздуха ее часто характеризуют относительной погрешностью в определенном интервале изменения среднего значения (см. гл. II). Относительная погрешность — отношение абсолютной погрешности, найденной при повторении опытов, к среднему значению измеряемой величины, полученному из этих же опытов [223]. Однако простота и наглядность такого выражения погрешности, (характеристика методики выражается лишь одной цифрой) относятся лишь к частному случаю, когда погрешность и среднее значение связаны линейно. Поэтому методику анализа предпочтительнее характеризовать несколькими абсолютными погрешностями, общими для узких интервалов, на которые разбит весь диапазон изменения определяемых величин. Для химических анализов часто считают погрешность постоянной, если отношение концентраций определяемого вещества на концах интервала не превосходит 3.

Цифровые данные, полученные в результате анализа, являются лишь более или менее точными оценками истинного содержания определяемого компонента в пробе. По этим данным аналитик должен ответить по крайней мере на два вопроса [223]: 1) в каких границах лежит действительное значение измеряемой величины; 2) действительно ли различно содержание определяемого компонента в двух пробах, анализ которых показал разные результаты.

Поскольку любое измерение отягчено определенными погрешностями, говорить о нахождении истинного значения измеряемой величины нельзя. С помощью измерения можно лишь с определенной вероятностью указать границы, в которых заключено действительное значение измеряемой величины. Подобные задачи решаются методами математической статистики, приложение которой к решению задач санитарно-химического анализа описано в работах [15, 221].

Представим себе, что отобранная проба проанализирована очень много раз, столько, сколько позволило ее количество. В силу влияния на результат анализа большого числа неконтролируемых факторов, полученные цифровые значения для каждого анализа будут различными. Если предположить, что анализ не имеет систематической погрешности, среднее значение всех результатов даст наилучшую оценку действительного содержания определяемого компонента в пробе. Все полученные данные будут рассеяны около этого среднего значения. Характеристика рассеяния, полученная по этим данным, позволит с

заданной вероятностью указать границы, в которых находится действительное значение измеряемой величины [223].

Применительно к задачам газохроматографического определения состава вещества наиболее важные вопросы метрологической оценки результатов измерений с помощью математической статистики (определение характеристик рассеяния, сравнение воспроизводимости методик анализа, оценка грубых измерений, определение доверительных границ для действительного значения измеряемой величины, проверка правильности анализа и др.) подробно разбираются в монографии [223].

Для метрологической оценки результатов определений содержания загрязнений в воздухе можно рекомендовать стандартные или относительные стандартные отклонения результатов единичных определений для всего диапазона содержаний определяемого компонента, в котором данную методику рекомендуется применять; систематические погрешности результатов для всего интервала варьирования условий анализа (кислотность, температура, содержание сопутствующих компонентов и т. д.), верхнюю и нижнюю границы тех интервалов варьирования указанных условий, в которых систематические погрешности незначимы по сравнению со случайными ошибками для заданных условий градуировки и вычисления результатов анализа.

Для характеристики рассеяния результатов измерений концентраций вредных веществ в загрязненном воздухе чаще всего используют стандартное* (среднеквадратичное) отклонение, обычно рассчитываемое как корень квадратный из дисперсии (характеристика рассеяния относительно среднего), взятый с положительным знаком [222]:

$$S = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n - 1)} \quad (\text{III.12})$$

где x_i — результат единичного определения; $\bar{x}$ — среднее арифметическое из n измерений; n — число единичных измерений.

Современные методы определения загрязнений воздуха, основанные на использовании высокочувствительных детектирующих систем и высокой степени обогащения (концентрирования) соединений пробы, имеют в ряде случаев очень низкий предел обнаружения, достигающий величины 10^{-13} — 10^{-15} г. Чтобы получить представление о надежности, с которой может быть обнаружено это минимальное количество вещества, следует исходить из «нулевого» значения содержания токсичной примеси в воздухе, принятого для данного метода анализа, т. е. такого значения, которое получают, используя данную методику при заведомом отсутствии в анализируемом воздухе искомого вещества. В этом случае среднее арифметическое $\bar{x}$ из n измерений прини-

* Стандартное отклонение часто обозначают символом σ .

мают за «нулевое» содержание в пробе искомого токсичного вещества. Если при анализе пробы воздуха неизвестного состава появляется значение $\bar{x} + S$, то оно со степенью вероятности 68% будет превышать это «нулевое» содержание исследуемой примеси. В 5% всех случаев (что соответствует надежности $\alpha = 0,95$) погрешность отдельного измерения может быть больше $2S$, т. е. при превышении $\bar{x}$ на $2S$ вероятность возрастает до 95%, а на $3S$ — до 99,7%, что позволяет с уверенностью говорить о присутствии в воздухе искомого соединения.

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе, с превышением которых вещество становится опасным, являются весьма приближенными. Как правило, воспроизводимость с точностью $\pm 5\%$ от измеренного значения является вполне достаточной. Таким образом, точность, обеспечиваемая применением обычных методов анализа примесей токсичных соединений в воздухе (хроматографических, спектральных, электрохимических и др.), удовлетворяет предъявляемым требованиям [2].

Глава IV

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА

Практически неограниченные возможности хроматографического метода в разделении даже очень сложных по составу и многокомпонентных смесей веществ в сочетании с совершенной аналитической техникой и использованием высокочувствительных и селективных детекторов превратило хроматографический анализ в один из самых эффективных способов определения состава вредных примесей в загрязненном воздухе [224]. В настоящее время почти половина всех анализов газов и летучих органических веществ выполняется хроматографическим методом, а более одной трети из них — с помощью газовой хроматографии [15].

В конце 50-х годов в США были опубликованы первые работы по определению в воздухе токсичных химических соединений методом газовой хроматографии, а теперь этот метод стал основным при определении примесей токсичных органических соединений в атмосфере и воздухе рабочей зоны. С помощью газовой хроматографии выполняется около 80% подобных анализов [9, 15].

Жидкостная хроматография, которая старше газовой хроматографии почти на 40 лет, сейчас переживает период бурного развития [225]. Появление прецизионных жидкостных хроматографов, развитие методов пробоотбора и совершенствование

техники анализа примесей позволили создать надежные методы исследования высокомолекулярных загрязнений воздуха, например, с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого давления. Если газовая хроматография является почти идеальным методом анализа газов и летучих органических веществ [15], то тонкослойная (ТСХ) и особенно жидкостная хроматография (ЖХ) оказались незаменимыми при анализе высококипящих промышленных ядов (полиароматические соединения, пестициды, полихлорбифенилы и др.) и попадающих в атмосферу твердых частиц сложного состава [12]. Создание эффективных разделительных колонок для ЖХ, а также возможности детектирования жидкого элюата с помощью таких детекторов, как ЭЗД, ПФД, ПИД и масс-спектрометр, значительно расширили область применения ЖХ в атмосферной и промышленно-санитарной аналитической химии.

Широкое использование хроматографии в аналитической практике нашло отражение в числе публикаций по этим вопросам. В настоящее время около половины всех опубликованных работ по анализу органических соединений и неорганических газов посвящено применению хроматографического метода, причем большая часть из них относится к работам по анализу загрязнений воздуха [12].

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Одним из наиболее значительных и ярких достижений аналитической химии за последние 30 лет явилось развитие и практическое использование метода газовой хроматографии [127]. Применение газовой хроматографии в химическом анализе привело к существенному прогрессу во многих областях аналитической химии и прежде всего к революционным изменениям в органическом анализе летучих соединений. Многие определения, которые раньше невозможно было выполнить или для которых требовалась многодневная упорная работа, с помощью газовой хроматографии стали доступными любому исследователю в рядовой лаборатории.

Применение газовой хроматографии существенно улучшило основные характеристики аналитического метода — чувствительность, селективность, разрешающую способность, точность, экспрессность и надежность анализа примесей. Это наиболее распространенный хроматографический метод, имеющий преимущества перед другими методами хроматографического разделения и ранее известными приемами анализа вещества [224]. Впервые, газохроматографический метод универсален. С его помощью в большом интервале концентраций (от пикограммов до граммов) можно определять неорганические газы, металлы после перевода их в летучие хелатные комплексы, а также большинство органических соединений, в том числе полимеры и оли-

гомеры, а анализ можно проводить непосредственно после предварительного синтеза летучих производных или после термической деструкции. Метод, позволяющий анализировать широкий круг объектов (от изотопов водорода до металлов) с температурой кипения от -250 до 1000°C , дает возможность получать в одном анализе информацию о содержании всех (или большинства) компонентов в сложной смеси. Во-вторых, практическое применение метода несложно, для проведения газохроматографического анализа используют стандартную аппаратуру, автоматически регистрирующую результаты анализа. В-третьих, этот метод характеризуется высокой эффективностью разделения при относительно небольшой (1—30 мин) продолжительности анализа, а также очень высокой чувствительностью, чаще всего недоступной другим хроматографическим методам [14].

Несмотря на известные ограничения в практическом использовании метода газовой хроматографии, связанные с фугитивностью и стабильностью анализируемых веществ, развитие газохроматографических методов и расширение областей их применения продолжается и в настоящее время, причем все более важное значение приобретают методы, связанные с комбинацией одного из лучших способов разделения веществ с селективным и чувствительным детектированием посредством спектральных (ЯМР, ИК-спектроскопия или атомно-абсорбционный спектрофотометр) детекторов или масс-спектрометра [15, 226, 227].

В одном из последних обзоров фундаментальных исследований по газовой хроматографии, опубликованном в США [228], отмечается значительное увеличение числа прикладных работ по газохроматографическому анализу, в том числе и по определению примесей токсичных веществ в воздухе, бурный рост исследований по высокоэффективным капиллярным колонкам и созданию гибридных методов анализа (сочетание ГХ с ЯМР, масс-спектрометрией, ИК-анализом и др.), позволяющих резко повысить надежность получаемых аналитиками сведений о составе загрязнителей атмосферы и воздуха рабочей зоны.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИМЕСЕЙ

Трудности газохроматографического определения микропримесей токсичных веществ объясняются в основном тем, что в очень низких концентрациях химические соединения ведут себя иначе, чем макроколичества вещества. Подробно это рассмотрено в монографии [224], а применительно к анализу загрязнений воздуха — в недавно опубликованной книге [15].

Основная опасность при определении микропримесей в воздухе (10^{-4} — $10^{-8}\%$) заключена в возможной потере анализируемых веществ на всех стадиях газохроматографического определения. Исчезновение микропримесей может происходить в процессе пробоотбора (сорбция примесей стенками контейнеров,

неполное поглощение в концентраторе, химические реакции в концентраторе и т. д.), при десорбции анализируемых веществ из ловушки (неэффективная десорбция), при введении проб в хроматограф (например, разложение пробы в испарителе при высокой температуре), а также в результате сорбции или химических реакций с сорбентами и внутренними поверхностями хроматографической аппаратуры. В последнем случае мы имеем дело с явлениями, сходными с адсорбцией следов изотопов в радиохимии. Концентрация активных мест в сорбенте становится соизмеримой с концентрацией анализируемых веществ, и поэтому явления адсорбции, незаметные в области обычных концентраций, резко проявляются в области микроконцентраций. Завышение результатов анализа может происходить за счет адсорбции паров анализируемых веществ на стенках кранов-дозаторов.

Избавиться от потерь подобного рода можно различными способами [15], но основной — это продолжительное кондиционирование колонки и всей системы анализируемыми веществами для насыщения активных центров сорбента и поверхностей аппаратуры. Такое кондиционирование бывает довольно длительным (несколько часов), особенно при анализе реакционно-способных неорганических газов или неустойчивых и легкогидролизующихся веществ (оксиды азота и серы, озон, галогены, интергалогениды, гидриды и др.), даже если все детали хроматографа изготовлены из коррозионно-стойких материалов (никель, тефлон, стекло и др.), а разделение осуществляют на инертных сорбентах (тефлон, графит, полимеры на основе политрифторомонохлорэтилена и др.) [229]. Часто первоначальная тренировка сорбента занимает около 20—30 ч (например, для диоксида азота), и ее необходимо повторять (1—2 ч) перед каждой серией анализов.

Следует всегда помнить, что отсутствие пиков анализируемых примесей на хроматограмме (особенно при анализе реакционноспособных, неустойчивых и легкогидролизующихся веществ) отнюдь не означает отсутствия их в пробе или недостаточно высокую концентрацию этих соединений, которую не «чувствует» детектор. Чаще всего это является причиной необратимой сорбции или химических реакций исследуемых примесей (гидролиз, пиролиз, реакции с сорбентом и т. д.). Подобные взаимодействия можно свести к минимуму при анализе примесей методом криогенной газовой хроматографии [15]. Анализируя агрессивные и реакционноспособные соединения (озон, оксиды азота, галогенов и серы, фториды и др.) при низкой температуре (ниже -20°C) или при программированном повышении температуры от -100°C до момента элюирования одного из компонентов смеси, например диоксидов серы или азота, можно успешно и без потерь разделять на одной колонке примеси агрессивных веществ в присутствии влаги и низкокипящих соединений пробы — CO , CO_2 , N_2 , O_2 и т. д.

Важной проблемой при ГХ-анализе примесей является осушка анализируемого воздуха, особенно при анализе больших проб. Накопление в ловушках больших количеств влаги, на несколько порядков превышающих количество сконцентрированных примесей (см. гл. II), часто приводит к потере анализируемых веществ и к необходимости анализа очень разбавленных растворов. Наиболее распространенным приемом осушки воздуха является пропускание его через осушительный патрон, заполненный сорбентами или химическими реагентами, селективно поглощающими воду. Одним из лучших поглотителей подобного рода являются молекулярные сита 3А, поглощающие влагу, но беспрепятственно пропускающие примеси органических и неорганических веществ, за исключением аммиака и метанола [67].

Взаимодействие анализируемых примесей с хроматографической аппаратурой и сорбентами часто бывает причиной недостаточно высокого разрешения при анализе следовых количеств соединений, обуславливающих запах, а также многих других природных соединений и компонентов биосред. Одним из путей повышения чувствительности подобных анализов является применение для разделения примесей насадочных или капиллярных колонок и испарителей хроматографов из плавленого кварца, исключающего адсорбцию микропримесей. Другим полезным приемом является инжектирование пробы термически неустойчивых соединений или большого количества разбавленного раствора непосредственно в хроматографическую колонку.

Большое значение имеет чистота растворителя, применяемого для экстракции примесей из сорбента после концентрирования пробы (см. гл. II). Этот растворитель не должен содержать соизмеримых по концентрации с целевым компонентом (компонентами) мешающих примесей, т. е. элюирующихся в узком температурном интервале с анализируемыми соединениями. Желательно, чтобы такие растворители можно было очистить от примесей простой перегонкой (например, хлорбензол). Не менее важна чистота газа-носителя и газа-разбавителя, используемых при приготовлении смесей стандартных веществ для калибровки детекторов. Для глубокой очистки баллонного азота, применяемого при испарении растворителей в анализе следов вещества методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, используют пять последовательно соединенных ловушек [202]. Две из них заполнены смесью карбопака с активным углем и хромосорбом W, на который нанесен апиэзон. Третья ловушка — с цеолитом 3А, четвертая — с силикагелем, пропитанным 20%-ной серной кислотой, пятая заполнена карбосивом S.

Несоблюдение перечисленных условий может привести к значительным ошибкам и свести на нет результаты анализа. Одним из важных потенциальных источников погрешностей при ГХ-анализе микропримесей является стеклянная вата (стекловолокно), применяемая как вкладыш или тампон в хроматографических колонках или трубках для концентрирования. После обработки

бывшей в употреблении ваты *n*-пентаном, дихлорметаном, парами соляной кислоты и сероуглеродом во всех исследованных образцах методом газовой хроматографии найдены микропримеси углеводородов, фталатов и солей органических кислот в количестве 0,3—0,05 мг/г. Стекловолоконная вата перед анализом должна быть обработана парами хлороводородной кислоты, а затем проэкстрагирована 24 ч в аппарате Сокслета метиленхлоридом.

Другим часто встречающимся источником ошибок ГХ-анализа примесей служат газовыделения из мембран и испарителей хроматографов, являющиеся причиной появления на хроматограмме ложных пиков, искажающих результаты определения. Установлено, что состав и концентрация газовыделений зависят от типа материала мембраны и температуры эксперимента, а также от продолжительности использования ее в хроматографе. Наилучшими свойствами обладают мембраны из перфторированных эластомеров и некоторые силиконовые каучуки.

При всех операциях ГХ-анализа примесей следует учитывать возможность термической десорбции из хроматографической колонки ранее адсорбированных соединений или вытеснение их более полярными соединениями последующих проб, например, водой или кислотами. Явления конкурентной сорбции характерны и для процесса концентрирования примесей из воздуха, когда вытеснение одних соединений другими создает неблагоприятные условия сорбции для некоторых соединений, например, для неполярных примесей в присутствии полярных веществ.

В результате концентрирования примесей в ловушке с сорбентом, когда концентрация анализируемых веществ возрастает в 10^2 — 10^5 раз и молекулы примесей находятся в поле действия адсорбента, резко возрастает вероятность химических (в том числе каталитических, гетерогенных и гомогенных, кислотно-основных и др.) превращений пробы. В результате нагревания пробы в процессе термодесорбции (150—250 °C) возможные превращения пробы становятся еще более вероятными и к ним прибавляются реакции пиролиза и других взаимодействий сконцентрированных веществ. Это приводит к значительному искажению результатов анализа, который в подобных условиях часто не имеет смысла.

Каталитические реакции способствуют потерям микропримесей стирола при концентрировании его на угле, а при анализе атмосферного воздуха, содержащего олефины и галогены (хлор или бром), в присутствии озона на сорбенте хроматографической колонки образуются галогенуглеводороды. Например, при наличии бутенов и хлора происходит образование 2,3-дихлорбутана, причем такие процессы возможны как на пористых полимерах, так и на углеродсодержащих сорбентах. Для предотвращения образования ложных пиков хлоруглеводородов перед слоем сорбента (по ходу газа) устанавливают фильтр из стекловолокна, пропитанный 10%-ным раствором тиосульфата натрия.

Примечательно, что ложные пики галогенуглеводородов изменяются в зависимости от концентрации озона и диоксида азота в атмосфере. При концентрировании на тенаксе токсичных примесей, содержащихся в дымовых газах, сорбент частично превращается в 2,6-дифенил-*n*-хинон, который образуется при разложении тенакса под действием диоксида серы и оксида азота. При анализе содержащихся в промышленных выбросах оксидов серы и азота происходит сульфирование и нитрование пористых полимерных сорбентов (тенакса и ХАД-2), приводящие к изменению емкости и селективности сорбентов, особенно для полярных сорбатов.

Методом газовой хроматографии установлено [230], что в концентрационной ловушке с тенаксом в процессе сорбции из воздуха могут образоваться чрезвычайно токсичные N-нитрозодиметиламины в результате взаимодействия содержащегося в воздухе диметиламина с оксидами азота и озоном в присутствии следов влаги. Это обстоятельство служит серьезной помехой при концентрировании и количественном определении N-нитрозосоединений. Ложные пики этих веществ образуются при концентрировании примесей и на других сорбентах (уголь, силикагель, оксид алюминия, флорисил и сорбенты, обработанные водными растворами КОН, аскорбиновой кислоты или фосфатно-нитратным буферным раствором). Особенно интенсивно образуются «ложные» N-нитрозамины на активном угле или на силикагеле. Образования побочных продуктов не происходит лишь на термосорбе (смесь силикатов металлов, активированная в восстановительной атмосфере) и при использовании увлажненных сорбентов [231].

Следует учитывать и непосредственное взаимодействие анализируемых примесей с сорбентом ловушки-концентратора, которое приводит к потере анализируемых примесей. Примером можем служить поглощение примесей диоксида азота порапаком Q (при этом происходит нитрование сорбента) или необратимое взаимодействие сернистых соединений с активным углем. Концентрирование примесей озона и диоксида хлора небезопасно, так как при высоких концентрациях эти вещества взрывоопасны [229].

При использовании техники термодесорбции примесей из ловушки с сорбентом важно не применять слишком высокую температуру (150 °C — наиболее оптимальная температура), так как некоторые соединения изомеризуются при 250 °C, образуя «ложные» соединения с более высокой молекулярной массой. Так, в подобных условиях из углеводородов C₁—C₃ образуются *цис*-2-бутен и *цис*-2-пентен [20].

ГАЗОВЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ

Современные газовые хроматографы относятся к прецизионным аналитическим приборам, основными элементами которых являются разделительная колонка с сорбентом и баллон со

сжатым газом-носителем (водород, неон, азот, аргон, гелий или диоксид углерода). Перемещаемая током газа-носителя вдоль колонки анализируемая проба разделяется на отдельные компоненты, которые после элюирования из хроматографической колонки фиксируются чувствительным детектором (ПИД, ЭЗД, ПФД, КУЛД и др.), а результирующая хроматограмма записывается с помощью диаграммного регистратора.

В нашей стране и за рубежом выпускается несколько десятков различных моделей газовых хроматографов, некоторые из которых специально предназначены для анализа объектов окружающей среды. Однако практически все газовые хроматографы с достаточно чувствительным детектором (например, с ПИД) применимы для определения микропримесей токсичных веществ, в том числе и в воздухе, тем более, что обычно анализируется обогащенная проба. К таким приборам относится большинство хроматографов, выпускаемых отечественной промышленностью.

Хроматограф серии АСК-91, оснащенный тремя детекторами (ПИД, ПФД и ЭЗД) и модульной системой аналитических колонок, обладает большими возможностями анализа сложных смесей микропримесей; в нем можно быстро (автоматически) менять разделительные колонки. Для этой же цели можно использовать и газовый хроматограф ЛХМ-80, выпускаемый в семи различных модификациях и оснащенный чувствительными и селективными детекторами (ПИД, ЭЗД, ПФД, ТИД и др.). Этот прибор позволяет решать трудные задачи анализа сложных композиций загрязнителей атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны. Еще более совершенен хроматограф серии Цвет-1000, работающий в автоматическом режиме и управляемый мини-ЭВМ [15].

В настоящее время для целей анализа загрязнений окружающей среды в различных странах создают совершенные аналитические системы, позволяющие в автоматическом режиме получать надежные сведения о составе всевозможных токсичных веществ и их смесей. В СССР к таким приборам относят хроматограф Цвет-2000, универсальный прибор, управление которым и обработка получаемых результатов осуществляются с помощью микро-ЭВМ (Электроника 20). Более простые хроматографы этого типа Цвет-500 и Цвет-500М предназначены для массовых анализов микропримесей химических соединений различной природы.

Следует отметить, что хроматографы, используемые для анализа объектов окружающей среды (в том числе и для анализа воздуха) должны проходить государственную метрологическую проверку два раза в год.

Газохроматографические колонки представляют собой заполненные сорбентом трубки малого диаметра. Неподвижной фазой в газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) служит тонкоизмельченное твердое тело с активной поверхностью, обладающее способностью селективно адсорбировать компоненты пробы. В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) нелетучую жидкую неподвижную фазу наносят на инертный твердый носитель или на стенки капилляра (в случае использования капиллярных колонок).

В ГАХ в качестве адсорбентов можно использовать большое число твердых материалов. Это оксид алюминия, активный уголь, молекулярные сита (4А, 5А, 13Х) и силикагель. Из них лишь молекулярные сита характеризуются стабильными свойствами, а адсорбционные характеристики других сорбентов зависят от исходного сырья, способов приготовления и предварительной обработки. Молекулярные сита, представляющие собой алюмосиликаты щелочных металлов, применяют для разделения постоянных газов, а силикагель, активный уголь и оксид алюминия используют для разделения постоянных газов и углеводородов. Гораздо больше область применения пористых полимеров (порапаки, полимерные смолы, тенакс и др.). Их используют как для разделения газов, так и при хроматографическом анализе летучих соединений различных классов. В отличие от других сорбентов, используемых в ГАХ, на пористых полимерных сорбентах (например, на порапаке Q) разделение происходит в системе газ — твердый аморфный полимер.

В качестве твердых носителей в ГЖХ используют ограниченный круг материалов. Большинство твердых носителей готовят из инфузорной земли, состоящей преимущественно из панцирей диатомитовых водорослей, построенных из аморфного гидратированного силикагеля с примесями некоторых оксидов металлов [14]. Кислотная обработка уменьшает адсорбционную активность поверхности твердого носителя, а силанизация (например, диметилхлорсиланом) блокирует поверхностные гидроксильные группы и также снижает адсорбционную активность.

Эффективность разделения увеличивается с уменьшением размеров частиц сорбента (снижается вихревая диффузия), но при уменьшении размеров частиц сорбента возрастает сопротивление потоку. Поэтому для повышения эффективности следует применять однородные частицы с минимальными размерами, при которых, однако, сохраняется достаточная скорость газа-носителя, зависящая от давления. Оптимальные размеры частиц зависят от условий эксперимента. Обычно для колонок с внутренним диаметром 3 мм используют фракцию 0,15—0,10 мм, с диаметром 6 мм — фракцию 0,25—0,15 мм. Применение более крупных частиц, например часто встречающихся фракций 0,50—0,25 мм, оправданно в случае использования более высоких ско-

ростей газа-носителя. Адсорбенты для ГАХ перед анализом активируют 4—8 ч нагреванием при 500 °С. Исключение составляет активный уголь, который нагревают при температуре около 200 °С.

Стандартный прием нанесения неподвижной фазы на твердый носитель в ГЖХ заключается в растворении ее в легколетучем растворителе (бензол, метанол, метиленхлорид, ацетон и др.), после чего в полученный раствор вносят твердый носитель и осторожно перемешивают до получения сыпучего сорбента. Затем окончательно испаряют растворитель нагреванием в сушильном шкафу.

Адсорбенты и сорбенты с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) насыпают в колонку (трубка из металла, стекла или полимера) с помощью воронки, присоединив другой конец трубки к вакуумному насосу. Можно одновременно использовать механический вибратор для получения плотной и равномерной набивки колонки, оба конца которой закрываются тампонами из стекловолокна. Затем колонку помещают в термостат хроматографа и, не подключая ее к детектору, продувают несколько часов при температуре более высокой, чем рабочая температура колонки.

Особенно высокоэффективны для разделения примесей капиллярные колонки (КК), впервые примененные Голеем. Приемы заполнения металлических КК освоены достаточно хорошо и позволяют готовить колонки с эффективностью около 1000 теоретических тарелок (ТТ) на 1 м длины колонки [232]. На специально подготовленную поверхность металлического капилляра (обработанную неорганическими кислотами, органическими растворителями и поверхностно-активными веществами) наносят неподвижную фазу из 3—5% раствора в летучем органическом растворителе (под давлением газа-носителя), закрывают капилляр с одного конца и постепенно вводят его в горячую зону (муфельная печь) для испарения растворителя (статический способ Голея).

Сущность динамического способа заключается в продавливании через КК раствора неподвижной фазы, после чего на стенках колонки остается тонкая пленка раствора неподвижной фазы, из которой растворитель отгоняется потоком газа-носителя при нагревании капилляра.

В качестве материалов для КК раньше пытались использовать медь, алюминий, золото, найлон. Сейчас КК готовят в основном из стекла, нержавеющей стали или никеля [232, 233]. Предпочтительным материалом является стекло — оно дешевле стали, но не достаточно инертно; требуется специальная обработка поверхности стекла. Способы обработки внутренней поверхности стеклянных капиллярных колонок (СКК): карбонизация, травление HF или KOH, образование кристаллов NaCl, BaCO₃ или SiO₂ — и техника заполнения СКК приведены в обзоре [234]. Идеальной внутренней поверхностью для неполярной

неподвижной фазы (НФ) является гладкая поверхность, а для полярной НФ необходима шероховатая поверхность.

Гораздо более инертна поверхность КК из плавленого кварца, адсорбция примесей на которой минимальна [233, 235]. Эффективность таких колонок может достигать 3000 т на 1 м [233].

Приборы для приготовления стеклянных капилляров и их заполнения НФ позволяют в течение нескольких дней вытянуть из стекла и заполнить КК ($50 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$) с эффективностью около 2000 тт. Эта довольно сложная и трудоемкая операция не всегда приводит к желаемому результату. Статистика показывает, что лишь 1—2 колонки из 10 получают удовлетворительными [236].

Капилляры вытягивали из стеклянных трубок (пирекс) с внутренним диаметром 11 мм, которые предварительно промывали дистиллированной водой и ацетоном. Полученные таким способом СКК ($20 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$) подвергали специальной обработке для подготовки внутренней поверхности СКК к нанесению НФ. Все растворители пропускали через СКК под давлением гелия из баллона с помощью тефлонового капилляра, соединяющего СКК и емкость с растворителем. Предварительно внутреннюю поверхность СКК обрабатывали хлороводородной кислотой. Для этого СКК заполняли 20%-ным раствором HCl так, чтобы 25% объема колонки осталось незаполненным. Затем концы колонки запаивали и колонку помещали на 16 ч в термостат при 160°C , после чего раствор HCl удаляли током гелия, а колонку промывали три раза 0,5 н. раствором HCl. Далее СКК высушивали в токе гелия, затем проводили дезактивацию поверхности стекла с целью уменьшения ее адсорбционной активности. Для этого СКК выдерживали 12 ч при 330°C в токе гелия. Дальнейшую дезактивацию проводили методом «запекания» НФ, выбранной для нанесения на СКК. Для этого на внутреннюю поверхность колонки статическим методом наносили 0,7%-ный раствор силикона OV-101 в хлороформе под давлением гелия. Один конец колонки запаивали и устанавливали СКК на вибратор устройства для нанесения НЖФ. Температура в термостате 210°C , температура форнагрева 400°C . После испарения растворителя закрытый конец колонки вскрывали и продували СКК гелием 2 ч при 200°C . Затем оба конца СКК запаивали и выдерживали ее в печи 10 ч при 450°C . При этом в результате частичного разрушения метилсилоксанового полимера OV-101 (на 10—20%) продукты распада НЖФ вступают в реакцию с силанольными группами травленной поверхности стекла. После запекания концы колонки вскрывали и неразложившуюся НЖФ и летучие продукты ее разложения, химически не связанные с поверхностью стекла, удаляли промыванием колонки хлороформом. Затем операцию нанесения НЖФ повторяли, после чего колонку кондиционировали.

Полученная таким способом СКК термостабильна до 300°C , а при хроматографическом разделении неполярных (углеводо-

роды) и полярных (спирты и ароматические углеводороды) соединений не происходит размывания заднего фронта хроматографической зоны. Эффективность СКК по нонану определяют по формуле Дести [236]:

$$N = 5,55 \left(\frac{\tau_R - \tau_0}{\mu_{0,5}} \right)^2 = 5,55 \left(\frac{48 - 25}{0,3} \right)^2 = 32\,906$$

где N — число эффективных теоретических тарелок; τ_R — время удерживания n -нонаина; τ_0 — время удерживания метана; $\mu_{0,5}$ — ширина пика нонаина на половине его высоты.

Приготовленную этим способом СКК (эффективность 1645 тт на 1 м) использовали для разделения примесей углеводородов и спиртов в бензинометанольной смеси, применяющейся в качестве нового моторного топлива, при определении токсичных продуктов испарения этого топлива в кабинах автомобилей, для анализа газовыделений СОЖ и продуктов термодеструкции ПВХ.

Особенности КК не позволяют вводить в нее большие пробы без ухудшения эффективности разделения анализируемых веществ. Если обычный размер пробы для набивной колонки составляет от 10 до 1000 мкг, то для микронабивной и капиллярной колонок эта величина составляет лишь 1—50 мкг. Поэтому очень важен выбор оптимального способа ввода пробы в КК, от которого зависит не только эффективность разделения примесей, но и чувствительность определения [232, 237]. В фундаментальном обзоре по капиллярной хроматографии [238] и работе [237] сравниваются варианты различных способов ввода пробы в КК, приведены конструкции дозаторов и схемы инжектирования пробы, позволяющие вводить в КК достаточно большие пробы для успешного анализа микропримесей токсичных веществ. Двухступенчатая десорбция пробы, отобранной в ловушку с тенаксом, дает возможность без деления потока вводить такую пробу сконцентрированных примесей, которая позволяет анализировать эти примеси в воздухе на уровне $10^{-7}\%$ [239].

Микронабивные колонки (внутренний диаметр около 1 мм) используют гораздо реже, чем КК и набивные колонки. Основным их достоинством является возможность широко варьировать селективность за счет выбора селективной НЖФ и возможность анализа относительно больших проб (по сравнению с КК) [240].

ВЫБОР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ И УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ

Эффективность газохроматографического разделения примесей, определяющая достоверность последующей идентификации анализируемых веществ, зависит прежде всего от выбора колонки. Если адсорбентов, которые в основном используются для

анализа газов, немного, и их выбор не представляет особых затруднений, то выбор НЖФ является гораздо более трудной задачей.

Существенную помощь в выборе колонки оказывают сведения о природе анализируемой пробы и ее составе. Сведения об относительных количествах примесей, структуре и устойчивости анализируемых веществ, интервал температур кипения — все это помогает подобрать хроматографическую колонку на основании литературных данных и результатов эксперимента.

Критерии выбора НЖФ таковы [14]. Она должна хорошо растворять адсорбат (анализируемые примеси), поскольку в противном случае происходит быстрое элюирование, и разделение ухудшается. Но, кроме того, чтобы разделение было возможно, адсорбаты должны иметь разную растворимость в данной НЖФ. Во избежание появления ложных пиков, загрязнения детектора и порчи колонки в результате испарения жидкости НЖФ должна быть термически стабильной. При рабочей температуре давление паров НЖФ не должно превышать 0,13 кПа; НЖФ не должна взаимодействовать с исследуемыми примесями, иначе нарушается механизм разделения, режим работы колонки и представительность пробы. Следует отметить, что условие растворимости сорбата в НЖФ предполагает их химическое сродство.

Исчерпывающие сведения о выборе НЖФ и другая информация по вопросу хроматографического разделения примесей содержится в работах [241, 242]. В табл. IV.1. перечислены основные НЖФ, используемые для разделения примесей органических соединений с различными функциональными группами и неорганических газов.

Однако корректно выбрать оптимальную НЖФ лишь на основании литературных данных невозможно, поскольку реальные композиции загрязненного воздуха состоят из соединений различных классов. Поэтому при выборе НЖФ для разделения смесей органических и неорганических соединений с различными функциональными группами приходится идти на компромисс, предпочитая фазу с наибольшим химическим сродством к большинству анализируемых соединений. На практике для разделения примесей неполярных и слабополярных веществ используют силиконовые НЖФ (например, высокочистые силиконы типа OV-101), а для анализа полярных веществ применяют карбовакс 20 М. Эти НЖФ обладают высокой термостабильностью, позволяющей проводить разделение в большом интервале температур (от 50 до 300 °C) и анализировать соединения с различной молекулярной массой.

Некоторые смеси токсичных веществ (например, постоянные газы и пары углеводородов) невозможно разделить полностью на одной колонке. В подобных случаях анализ проводят после подготовки пробы (например, дистилляция, экстракция, получение соответствующих производных и т. д.) или с использова-

Таблица IV.1. Стационарные фазы для разделения микропримесей [242]

Класс соединения	Неподвижная фаза
Кислоты C_1-C_9	Хромосорб 101, порapak Q—S, порapak Q
Кислоты C_1-C_{18}	FFAP, 10% полиэфира и 2—3% H_3PO_4
Спирты C_1-C_5	Порapак P, Q и S, хромосорбы 101 и 102, полиэтиленгликоль (ПЭГ) 1500, ПЭГ 400 на порасиле С
Спирты C_1-C_{18}	Карбовакс 20М, FFAP
Альдегиды	Порapak Q, ПЭГ 1540, карбовакс 20М, порасил С
Алкалоиды	SE-30, OV-1, OV-17, OV-210, 10% апиэзона L—2% KOH
Производные аминокислот	OV-17, OV-1, OV-11, OV-210, апиэзон M, N-TFA бутиловые эфиры, дексил 400 (KK)
Амины	Хромосорб 103, 10% карбовакса 20М—2% KOH, порapak R, 10% апиэзона L—2% KOH
Амиды	Версамнд 900, апиэзон L
Метилловые эфиры, триметилсилильные эфиры, триметилсилильные производные	OV-101, SE-30, SE-52, OV-225, апиэзон L, этиленгликольсукцинат, OV-17
Наркотики	OV-1, SE-30, OV-17, OV-210, OV-225, дексил 300, OV-101, апиэзон L, этиленгликольсукцинат
Сложные эфиры	FFAP, OV-101, порapak R, ПЭГ 20М, SE-30
Простые эфиры	Карбовакс 20М, ПЭГ 1500, SE-30
Гликоли	Порapak Q, хромосорбы 101 и 102
Углеводороды	
алифатические низкокипящие	Сквадан, хромосорбы 102, 104, порасил В, n-октан на порасиле С, фенилизотианат на порасиле С, силикагель, порapak Q
алифатические высококипящие	Апиэзон L, дексил 300
олефины	Пропиленкарбонат, бензилцианиднитрат серебра, N,N-бис(2-цианоэтил)-формамид, диметилсульфолан, порасил В, фенилизотианат на порасиле С
ароматические низкокипящие	N,N-бис(2-цианоэтил)формамид, трикрезилфосфат, β,β' -оксидипропионитрил, ДС-200, бентон 34, порасил С, карбовакс 400 на порасиле С
ароматические высококипящие	Апиэзон L, полифениловый эфир, FFAP, дексил 300, реоплекс 400
Кетоны	FFAP, ДС-550, порapak Q, хромосорбы 101 и 102, карбовакс 20М, тритон X-305, 1,2,3-трис(цианэтокси)пропан
Нитрилы	AN-600, FFAP, OV-225, хромосорб 104, 1,2,3-трис(цианэтокси)пропан
Пестициды	ДС-200, OV-101, OV-1, SE-30, OV-17, OV-210, OV-225, дексил 300, ПЭГ 20М, версамид 900
Фенолы	OV-17, карбовакс 20М, ХЕ-60, AN-600, OV-7

Класс соединения	Неподвижная фаза
Стероиды	OV-1, OV-101, SE-30, OV-225, AN-600, дексил 300, OV-210, OV-17
Сахара и их триметилсилильные производные	Дексил 300, OV-17, SE-30, OV-210, OV-225, AN-600
Соединения серы	Порапак Q, хромосорб 104, FFAP
Терпеноиды	Алиезон L, SE-30, реоплекс 400, карбовакс 20М
H ₂ , O ₂ , CO и CH ₄	Молекулярные сита 5А или 13Х
CO ₂ , H ₂ S, CS ₂ , COS	Порапак Q, хромосорбы 101, 102
Оксиды азота	Порапак Q, хромосорб 104, 10%
Оксиды серы	NiSO ₄ на угле СКТ
CH ₂ O, H ₂ O, CH ₃ OH	Хромосорб 104
Воздух, CO, NH ₃ , H ₂ O	Порапак Т, хромосорб 105
HF, Cl ₂ , ClF ₃ , F ₂	Порапак N
	Кель Ф-3, кель Ф-10 на анапорте, кель Ф-300 ЛД

нием составных колонок, которые можно применять независимо друг от друга.

При выборе условий газохроматографического разделения примесей (колонок, параметры колонки, скорость газа-носителя и пр.) важную роль играет правильный выбор температуры колонки. Степень разделения и время анализа уменьшаются с повышением температуры. Время удерживания примесей уменьшается примерно вдвое при повышении температуры на 30 °С. Для большинства веществ коэффициенты разделения и, следовательно, степень разделения увеличиваются с понижением температуры. Обычно колонку используют при самой высокой температуре, при которой можно достичь требуемой степени разделения примесей. Для получения воспроизводимых результатов газохроматографического анализа необходим тщательный контроль за температурой.

При анализе сложных смесей загрязнителей в большом интервале температур кипения вещества с высокой температурой кипения элюируются очень долго. Поэтому в таких случаях целесообразно применять программирование температуры. Этот прием позволяет разделять низкокипящие соединения при относительно низкой температуре, а высококипящие соединения элюировать при относительно высокой температуре. Таким образом, пробу с большим интервалом температур кипения компонентов можно удовлетворительно разделить за один цикл анализа.

Иногда успешный анализ возможен лишь при низкой температуре, особенно при разделении смесей, содержащих реакционноспособные соединения. Криогенный газовый хроматограф (температура контролируется от -100 до +300 °С) и колонка с хромосорбом 104 обеспечивают удовлетворительное разделение

ние смеси низкокипящих углеводородов $C_1—C_4$ и таких неорганических газов, как оксиды азота, оксиды серы, оксиды углерода и пары серооксида углерода [15].

ДЕТЕКТОРЫ

Для газохроматографического определения примесей используют десятки детекторов, основанных на ионизации анализируемых веществ. Однако лишь около 10 из них постоянно применяют для определения микропримесей токсичных веществ в воздухе [15]. Наиболее популярные и часто используемые детекторы перечислены в табл. IV.2.

Пока еще редко применяют при газохроматографическом анализе загрязнений воздуха высокочувствительные и селективные электрохимические детекторы (амперометрические, кулонометрические, кондуктометрические, потенциометрические, детектор по диэлектрической проницаемости и ионселективные электроды); детектор поверхностной ионизации, позволяющий определять в атмосферном воздухе до 10^{-15} г аминов; полупроводниковый детектор, способный фиксировать около $10^{-8}\%$ спиртов и аэрозольный детектор, с помощью которого можно определять микропримеси оксидов серы и азота, аминов и галогенуглеводородов на уровне $10^{-7}\%$. Редко используют для анализа объектов окружающей среды аргонный, неоновый и гелиевый ионизационные детекторы, пригодные для прямого (без концентрирования) детектирования предельно допустимых концентраций постоянных газов, метана, диоксидов серы и азота и легких углеводородов.

Все современные газовые хроматографы (за исключением некоторых приборов, специально предназначенных для анализа остаточных количеств пестицидов) оснащены ПИД, который незаменим при определении в воздухе микропримесей токсичных органических соединений [224]. Многие хроматографы имеют несколько детекторов, а кроме ПИД в их комплект входит ЭЗД (или его модификации), ПФД и ТИД, селективные к определенным классам загрязнителей воздуха. Такие приборы по-

Таблица IV.2. Детекторы для газохроматографического анализа примесей в воздухе [29]

Тип детектора	Область применения	Линейный динамический диапазон	Предел обнаружения, г
ПИД	Органические соединения	$5 \cdot 10^6—7 \cdot 10^7$	10^{-10}
ЭЗД	Галоген- и кислородсодержащие соединения	$10^1—10^3$	$10^{-12}—10^{-13}$
ПФД	Соединения серы и фосфора	$5 \cdot 10^2$ (сера) $1 \cdot 10^3$ (фосфор)	10^{-11}
ТИД	Азот-, сера- и фосфорсодержащие соединения	10^3	10^{-11} (азот) 10^{-15} (фосфор)
ФИД	Органические соединения	10^7	10^{-12}

звolyют в одной пробе определять весь спектр загрязнений атмосферы и воздуха рабочей зоны [15].

Термоионный (щелочной пламенно-ионизационный) детектор (ТИД) по конструкции аналогичен ПИД с той разницей, что на срезе сопла горелки помещены кристаллы солей щелочных металлов — бромид цезия и сульфат рубидия. Чрезвычайно высокая чувствительность ТИД к соединениям фосфора (см. табл. IV.2) позволяет селективно определять их на фоне других органических соединений.

В детекторе по захвату электронов для создания постоянного тока используют ионизацию газа-носителя (азота) радиоактивным изотопом ^{63}Ni . Присутствующие в элюате соединения, захватывающие электроны, способствуют уменьшению фонового тока на значение, пропорциональное концентрации этих соединений. Этот детектор широко используют для анализа пестицидов, а также металлоорганических и карбонильных соединений с сопряженными двойными связями. Детектор нечувствителен к большинству органических веществ с несопряженными двойными связями, за исключением галогенпроизводных, нитритов и нитратов. Электронное сродство соединений сильно зависит от природы и положения заместителей в молекуле примеси. Например, для соединений галогенов чувствительность ЭЗД быстро уменьшается в ряду: $\text{йод} > \text{бром} > \text{хлор} > \text{фтор}$ и возрастает при увеличении числа атомов галогенидов в молекуле [224].

С помощью ЭЗД можно фиксировать низкие концентрации ПАУ, к которым ЭЗД более чувствителен, чем ПИД. Чувствительность ЭЗД к этим высокотоксичным соединениям растет с увеличением сложности молекулы в ряду: алкилбензолы > нафталины > полиароматические соединения. При повышении температуры камеры детектора с ^{63}Ni до 350°C очень сильно возрастает его чувствительность к N_2O , а добавление следовых количеств этого газа к газу-носителю (азот) повышает чувствительность ЭЗД до уровня пикограммов по отношению к углеводородам $\text{C}_1\text{—C}_6$, спиртам, CO_2 и H_2 , хотя при этом не увеличивается чувствительность ЭЗД к галогенидам.

Для еще большего повышения чувствительности определения примесей можно превратить их в галогениды и другие производные, фиксируемые ЭЗД с очень высокой чувствительностью [15, 34, 127, 229, 243]. Этот прием особенно эффективен при определении примесей реакционноспособных веществ, прямое определение которых затруднительно при использовании большинства детекторов, например диоксида азота или озона. Превращение диоксида азота в нитробензол, озона в бензальдегид и получение производных оксида азота, хлороводорода, карбоновых кислот, фенолов, стирола и других токсичных веществ дает возможность обнаруживать микропримеси этих соединений в атмосфере и воздухе рабочей зоны на уровне ПДК [15, 34]. В настоящее время достаточно хорошо известна техника полу-

чения производных органических соединений (соединения галогенов, простые и сложные эфиры, оксазолидоны, этиленкетали, пиримидины, триазины, боронаты и др.), позволяющая определять микроконцентрации полифункциональных соединений [15, 29, 127].

Главным детектором для анализа примесей сернистых соединений является ПФД. Его широко используют для фиксирования пикограммовых количеств серусодержащих неорганических газов и органических соединений серы. Большим достоинством ПФД является высокая селективность к соединениям серы, что позволяет проводить их избирательное определение на фоне гораздо менее токсичных углеводородов, чувствительность ПФД к которым на 3—4 порядка ниже [15].

В середине 70-х годов появились сообщения о фотоионизационном детекторе (ФИД), которым теперь уже оснащены некоторые хроматографы зарубежных фирм и в нашей стране. Для питания ФИД не нужен водород (как, например, для ПИД), а его чувствительность для многих соединений в среднем в 10—100 раз выше, чем у ПИД и ПФД. Принцип действия ФИД заключается в ионизации молекул элюата УФ-излучением (водородная лампа) с энергией 10,2 эВ. Чувствительность этого детектора к органическим веществам зависит от числа атомов углерода, характера функциональных групп и типа связей детектируемых соединений. С помощью ФИД можно надежно фиксировать в воздухе 10^{-9} — 10^{-12} г таких токсичных веществ, как соединения серы, нитрозамины, винилхлорид, фенолы, алкилбензолы, альдегиды, кетоны, фосфин, алкильные соединения свинца и других соединений [244]. Токсичные алкилбензолы можно определять с помощью ФИД без предварительного концентрирования пробы.

Продолжается совершенствование микроволнового гелиевого плазменного детектора, высокая чувствительность и селективность которого ко многим вредным примесям, особенно к металлорганическим соединениям, позволили решить некоторые трудные задачи промышленно-санитарной аналитической химии [15]. В гелиевой плазме (2450 МГц) происходит диссоциация разделенных примесей на возбужденные атомы, дающие характерные эмиссионные спектры многих химических элементов. С помощью этого спектрального детектора определяют на уровне пикограммов металлорганические соединения свинца, ртути, сурьмы, марганца, а также с высокой чувствительностью детектируют в присутствии большого числа сопутствующих примесей соединения мышьяка, галогенидов, кремния, серы и фосфора. Этот детектор пригоден для одновременного фиксирования микропримесей 12 элементов, в том числе галогенов, серы и фосфора в пестицидах и инсектицидах.

Распространенным приемом хроматографического анализа примесей в воздухе, особенно в целях идентификации, стало сочетание хроматографического разделения анализируемых ве-

шеств с последующим анализом элюата методами спектрального анализа. Помимо высокой селективности анализа это обеспечивает достаточно надежную идентификацию анализируемых соединений; с помощью такого приема можно достигнуть очень высокой чувствительности определения особо токсичных веществ, например ПАУ.

Особенно часто используют сочетание газовой хроматографии и ИК-анализа (см. гл. VI), позволяющее надежно фиксировать на фоне других примесей карбонильные соединения. Газофазный УФ-детектор эффективен при специфическом определении низких концентраций (300 пг) ароматических углеводородов после хроматографического разделения, а использование в качестве детектора атомно-абсорбционного спектрофотометра позволяет в одной пробе определять микропримеси нескольких десятков металлов как в растворе солей, так и после превращения их в хелаты с органическими лигандами. Ценные сведения о составе пробы загрязнений воздуха можно получить при помощи комбинации ГЖХ с ИК- и ЯМР-спектроскопией. Чрезвычайно информативен метод ГХМС-анализа, сочетающий газохроматографическое разделение компонентов сложных смесей загрязнителей воздуха с детальным исследованием элюата методом масс-спектрального анализа (см. гл. V). Высокая эффективность этого метода при идентификации примесей и высокая достоверность результатов способствовали широкому распространению ГХМС-анализа для исследования токсичных примесей в атмосфере и определения ядовитых веществ в воздухе рабочей зоны [226]. Единственным недостатком метода является высокая стоимость хромато-масс-спектрометра.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ

При определении микропримесей ядовитых веществ в воздухе (в том числе и методом газовой хроматографии) существуют две основные проблемы: отбор проб (см. гл. II) и идентификация микропримесей. Методы газовой хроматографии, дающие возможность разделять практически любые смеси, не позволяют, однако, в полной мере решить проблему надежной идентификации разделенных веществ. К сожалению, большинство работ в области промышленно-санитарной химии практически не затрагивают проблему идентификации примесей после хроматографического разделения [10]. Чаще всего исследователи ссылаются на возможность исчерпывающего определения качественного состава анализируемых смесей методом ГХМС (в основном за рубежом) или на идентификацию по чистым индивидуальным веществам-тестерам (за рубежом и в нашей стране). ГХМС-анализ позволяет получить исчерпывающие сведения о составе пробы, но высокая стоимость прибора ограничивает использование его на практике. Идентификация по

веществам-тестерам не является достоверной, особенно при анализе реальных композиций загрязненного воздуха.

Химические реакции. Чрезвычайно высокая селективность химических реакций позволяет успешно использовать их как для групповой идентификации примесей токсичных соединений, так и для надежного обнаружения индивидуальных соединений анализируемой смеси вредных веществ после хроматографического разделения. Сущность метода заключается в проведении селективных химических реакций с элюатом, выходящим из хроматографической колонки. Техника выполнения этих реакций с малым количеством вещества и используемые реагенты обсуждаются в работах [31, 127, 245].

Существует несколько десятков химических реагентов, с помощью которых можно обнаружить следовые количества химических соединений разной природы. Обычно для этих целей применяют колориметрические реакции. Минимально обнаруживаемые с помощью колориметрических реакций количества анализируемых веществ составляют примерно $\frac{1}{5}$ количества пробы, введенной в хроматографическую колонку. Наименьшая проба, которую удавалось анализировать этим способом, составляла 0,1 мкл. Поэтому в качестве максимальной чувствительности таких реактивов было принято значение 20 мкг [245].

Данный способ идентификации примесей ограничен недостаточно высокой чувствительностью химических реакций, особенно при анализе многокомпонентных смесей химических соединений разных классов. К недостаткам метода относится и сложная техника выполнения определений (проба не должна разлагаться в детекторе хроматографа, ее фиксация не должна отражаться на качестве хроматограммы, реакция должна быть практически мгновенной и т. д.). Однако сочетание селективности хроматографического разделения примесей со специфичностью применяемых химических реакций обеспечивает высокую степень достоверности идентификации примесей токсичных соединений пробы. Редко применяемым (ввиду трудности осуществления) вариантом данного метода идентификации анализируемых соединений является микропрепаративное накопление вещества, соответствующего отдельному пику на хроматограмме (отдельному веществу пробы). При высокой степени препаративного концентрирования примесей можно значительно повысить достоверность идентификации соединений пробы, так как полученные фракции можно исследовать как с помощью селективных химических реакций, так и другими методами анализа примесей [9, 14, 15, 245].

Рассмотренный вариант идентификации примесей при благоприятных условиях его осуществления и при анализе не очень сложных композиций загрязнителей относится к почти идеальным способам установления качественного (особенно группового) состава реальных смесей токсичных веществ. Однако в некоторых случаях технические приемы такой идентификации

**Таблица IV.3. Некоторые селективные колориметрические реакции
для определения примесей вредных веществ в воздухе**

Соединение	Используемые реакции и реагенты	Чувствительность определения, мкг
Хлор	o-Толидин	0,2
Хлороводород	Нефелометрическое определение по реакции с нитратом серебра	3,0
Хлорорганические соединения	Ламповый метод (сжигание спиртового раствора соединений пробы с образованием HCl)	3,0
Сераорганические соединения	Ламповый метод (сжигание спиртового раствора с образованием диоксида серы и его взаимодействие с BaCl ₂)	10,0
Высшие карбоновые кислоты (C ₁₇ —C ₂₉)	Краситель метиловый фиолетовый в щелочной среде	1,0
Спирты	Ванадий-оксихинолиновый комплекс в щелочной среде	1,0
Альдегиды	Фуксинсернистый реактив в кислой среде	2,0
Первичные алифатические амины	2,4-Динитрохлорбензол	1,0
Оксиды азота	Реактив Грисса	0,3

можно с успехом использовать при качественном анализе смесей токсичных соединений пробы воздуха и без предварительного хроматографического разделения примесей. Применение классических колориметрических реакций промышленно-санитарной аналитической химии, чувствительность которых достигает 0,1—0,2 мкг [31], а селективность конкурирует в некоторых случаях с селективностью хроматографического метода, позволяет получать достоверные сведения о составе смеси загрязнений воздуха прямым методом, т. е. пользуясь лишь информацией о взаимодействии исследуемых примесей со специфическими химическими реагентами. Существует около 20 селективных химических реагентов, некоторые из которых перечислены в табл. IV.3, позволяющих с высокой степенью достоверности проводить прямую (без предварительного хроматографического разделения примесей) идентификацию отдельных групп соединений пробы воздуха или даже индивидуальных веществ.

Приведенные в табл. IV.3 специфические колориметрические реакции на отдельные функциональные группы проверены авторами книги на примере анализа (идентификации) сложных смесей загрязнителей воздуха рабочей зоны промышленных предприятий: при исследовании состава газов вулканизации резины, продуктов разложения канифоли, летучих соединений поливинилхлорида, полистирола, тефлона и других полимеров [15].

Эталонные соединения. Этот метод, основанный на сравнении времени появления на хроматограмме пиков анализируемых

веществ со временем удерживания чистых индивидуальных (эталонных) соединений, является наиболее простым по исполнению, но наименее надежным из всех способов идентификации. Применение его оправдано в том случае, когда уже точно известен состав анализируемой пробы и хроматографирование чистых веществ помогает лишь найти на хроматограмме те или иные соединения.

В условиях хроматографического эксперимента практически на любой колонке могут одновременно элюироваться 20—30 соединений разных классов из числа, присутствующих в анализируемой смеси веществ. Это обстоятельство лишает всякого смысла попытки идентификации примесей на основании удерживания чистых веществ. Следует также учитывать и то обстоятельство, что для подобной идентификации в принципе требуется бесконечно много индивидуальных соединений, что в большинстве случаев невыполнимо. Серьезной альтернативой этому методу является невысокая точность определения времени удерживания примесей на серийно выпускаемых хроматографах.

В качестве примера можно привести оценку точности определения τ_R α -метилстирола, одного из наиболее токсичных компонентов вулканизационных газов, загрязняющих воздух рабочей зоны в производстве резиновой обуви. После отбора пробы воздуха на силикагель или графитированную сажу и десорбцию сконцентрированных примесей ацетоном анализ проводили на серийном отечественном хроматографе ЛХМ-8МД (7 модель) с ПИД на стальной капиллярной колонке (15 м $\times$ 0,25 мм) со скваланом при 100 °С. В этих условиях α -метилстирол элюируется примерно через 4,5 мин после ввода пробы. Результаты измерения τ_R (6 определений) были обработаны методом математической статистики [15]. Оказалось, что истинное значение определяемой величины ($\bar{a}$) лежит в интервале: 4 мин 16 с $< \bar{a} <$ 4 мин 36 с. Такой большой разброс может привести к ошибке идентификации искомого пика α -метилстирола, так как в этом интервале (20 с) элюируются углеводороды C_7 — C_9 (парафины, циклопарафины и олефины), а также сера- и кислородсодержащие органические соединения с температурой кипения около 135—155 °С. Однако и в том случае, когда этот интервал будет значительно более узким, всегда найдется несколько различных соединений (например, с той же температурой кипения, что и искомое вещество), относящихся к углеводородам или их производным, которые будут появляться на хроматограмме одновременно с идентифицируемым соединением.

Вследствие этого метод эталонных веществ используют лишь для ориентировочной оценки возможного положения на хроматограмме пиков искомых соединений, а также для окончательного подтверждения наличия идентифицируемых веществ в анализируемой смеси токсичных соединений пробы после надежной идентификации их другими методами. Следует помнить, что применение лишь одного метода эталонных веществ ни в

коей мере не является гарантией достоверности полученных результатов.

Характеристики удерживания примесей. Этот метод более совершенен и в то же время более доступен, поскольку не требует чистых индивидуальных веществ. Его можно использовать в сочетании с методом эталонов или реакционной газовой хроматографией.

Чаще всего из хроматограмм рассчитывают значения приведенных времен удерживания примесей $\tau_R - \tau_0$, где τ_0 — время элюирования наименее сорбируемого компонента, например воздуха или метана, или относительных объемов удерживания анализируемых веществ V_R и логарифмических индексов удерживания Ковача (I):

$$I = 100 \frac{\lg(\tau_R - \tau_0) - \lg(\tau_{Rz} - \tau_0)}{\lg(\tau_{R(z+1)} - \tau_0) - \lg(\tau_{Rz} - \tau_0)} + 100z$$

Эта величина характеризует положение пика анализируемого вещества на хроматограмме относительно пиков двух нормальных парафинов с числом углеродных атомов в молекуле z и $z+1$. Индекс удерживания — это умноженное на 100 число углеродных атомов в молекуле гипотетического n -парафина, который имеет такое же время удерживания, что и исследуемое вещество. Идентификацию примесей проводят сравнением вычисленных значений V_R и I с табличными данными [246].

В обычных условиях погрешность определения логарифмического индекса удерживания составляет 1—2 единицы, что позволяет в идеальном случае различить на хроматограмме 50—100 соединений, пики которых расположены между пиками двух соседних n -парафинов. В прецизионной газовой хроматографии путем тщательного поддержания постоянства температуры колонки и расхода газа-носителя и достижения высокой эффективности разделения погрешность определения индексов Ковача уменьшается до сотых долей единицы. Однако на практике при анализе реальных композиций загрязнителей высокой эффективности разделения примесей удается достичь далеко не всегда, и точность определения I значительно ниже. Учитывая тот факт, что анализируемые смеси содержат, как правило, соединения различных классов (многие из них имеют практически одинаковые I на данной колонке), этот метод нельзя считать универсальным.

Метод расчета хроматографических характеристик удерживания примесей наиболее эффективен при идентификации однотипных соединений, относящихся к одному классу или гомологическому ряду, например, углеводородов, хлоруглеводородов, кислородсодержащих органических соединений и т. п. Примером успешной идентификации такого рода может служить качественный газохроматографический анализ летучих веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны при нагревании каучуков [148]. В этом случае после разделения примесей углеводородов

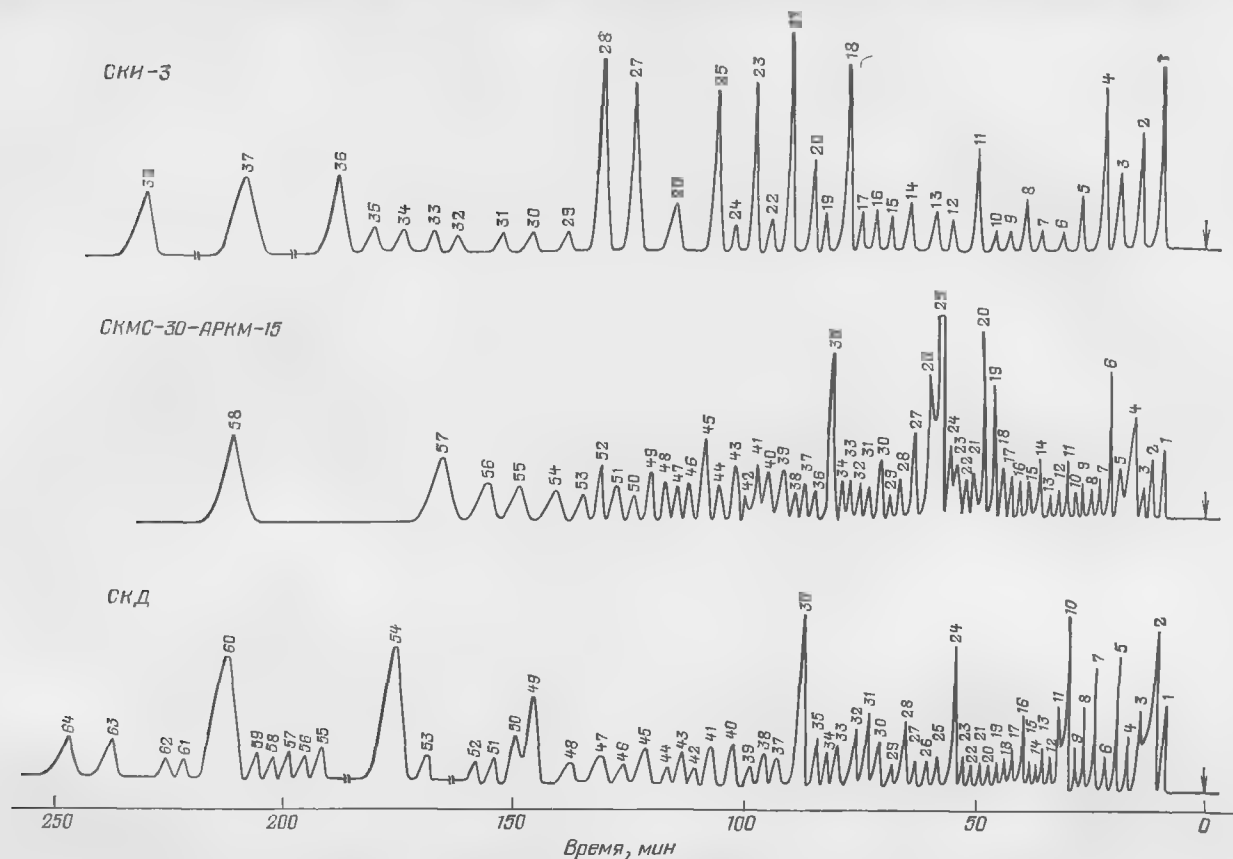


Рис. IV.1. Хроматограмма газов, выделенных из каучуков, полученная на медной капиллярной колонке (70 м×0,25 мм) со скваланом при 100 °С с ПИД [148].

на КК со скваланом (рис. IV.1) идентификацию компонентов смеси проводили по индексам Ковача, а для определения класса того или иного углеводорода использовали реакционную газовую хроматографию (метод вычитания). Результаты идентификации летучих соединений одного из каучуков общего назначения (применяются при производстве шин, резиновой обуви, различных изделий и т. д.) приведены в табл. IV.4.

Схему хроматографической идентификации можно рассмотреть на примере пика № 7 (см. табл. IV.4 и рис. IV.1). По логарифмической зависимости $\lg V_R - nC$ это может быть олефин C_8 или ароматический углеводород C_7 . Принадлежность искомого вещества к одному из этих классов соединений подтверждается исчезновением пика после пропускания пробы через реактор с серной кислотой на стекловолокне. Кроме того, этот пик не изменяется после реактора с молекулярными ситами 5А. По логарифмической зависимости $\lg V_R - T_{\text{кип}}$ температуры кипения этих углеводородов соответственно равны 104 и 98 °С. Ароматического углеводорода C_7 с такой температурой кипения (98 °С) не существует. Следовательно, это изоолефин, кипящий при 104 °С, для которого существует по крайней мере 5—6 изомеров с примерно такой же температурой кипения. Индекс удерживания искомого углеводорода 710.2, а для 2,4,4-триметилпентена-2 ($T_{\text{кип}}$ 104,85 °С) он равен 709.2. Следовательно, пик № 7 скорее всего и есть 2,4,4-триметилпентен-2. Аналогичными приемами были идентифицированы и другие углеводороды в газовой выделении каучука СКД, а также летучие токсичные соединения, выделяющиеся в воздух из каучуков СКИ-3 и СКМС-30-АРКМ-15.

Однако в случае анализа смесей загрязнителей воздуха, относящихся к различным классам соединений, этот метод имеет лишь частное значение и не дает достаточно надежных результатов. В этом случае более эффективно применение зависимости V_R или I от природы анализируемых веществ, например от числа атомов углерода (галогенов, кислорода, азота и т. д.) в молекуле примесей или температуры кипения исследуемых соединений. Однако и этот прием недостаточно надежен, а кроме того, он требует очень большого числа чистых индивидуальных соединений для построения зависимостей типа $\lg V_R - nC$ или $\lg V_R - T_{\text{кип}}$.

Анализ на колонках с различными насадками. Этот метод дает более достоверные сведения о качественном составе пробы, чем предыдущие. Он заключается в получении хроматографических спектров компонентов анализируемых смесей токсичных веществ на колонках с НЖФ различной полярности (сквалан и полиэтиленгликоли, силиконы и цианэтиловые эфиры и т. д.). После хроматографирования чистых веществ (аналогичных тем, присутствие которых ожидается в данной пробе) строят графическую зависимость $\lg V_{R_1} - \lg V_{R_2}$, где R_1 и R_2 соответствуют колонкам с различными НЖФ (рис. IV.2). Определяя удержи-

**Таблица IV.4. Идентификация летучих соединений
в бутадиеновом каучуке СКД***

№ пика	Соединение	Индексы Ковача		Поглощение углеводов	
		эксп.	лит.	сита 5А	H ₂ SO ₄
1	Метан	100,0	100,0		
2	Дивинил и ацетальдегид**	386,8	387,9		+
3	2-Метилбутен-1-ин-3	455,5	456,5		+
4	Изопрен	500,2	500,8		+
5	n-Гексан	600,0	600,0	+	
6	n-Гептан	700,0	700,0	+	
7	2,4,4-Триметилпентен-2	710,2	709,2		+
8	4,5-Диметилгексен-2	736,6	736,0		+
9	2,3,4-Триметилпентен-2	760,3	766,3		+
10	6-Метилгептен-2 (цис, транс)	772,7	771,9		+
11	n-Октан	800,0	800,0	+	
12	4-Метиллоктен-4	858,6	858,6		+
13	2-Пропилгексен-1	864,4	863,0		+
14	Нонен-3 (цис)	871,8	870,0	+	+
15	2-Метиллоктен-1	877,7	874,0		+
16	Нонен-2 (транс)	892,3	895,0		+
17	n-Нонан	900,0	900,0	+	
18	1,2,3-Триметилциклогексан (цис, цис)	915,7	912,0		
19	Изопропилциклогексан	925,2	923,2		
20	n-Пропилциклогексан	932,4	931,0		+
21	Не идентифицирован	940,0	—		+
22	3-Метилнонан	973,4	970,7		
23	2,3,4-Триметил-3-этилпентан	987,5	983,4		
24	n-Декан	1000,0	1000,0	+	
25	3-Пентилциклопентен-1	1011,3	1013,1	+	
26	Нафтен C ₁₀	1021,0	—	+	
27	Не идентифицирован	1036,3	—		+
28	Нафтен C ₁₀	1044,3	—		
29	Олефин C ₁₁	1055,8	—		+
30	Олефин C ₁₁	1061,6	—		+
31	4-Метилдецен-1	1064,6	—		+
32	Олефин C ₁₁	1071,0	—		+
33	Ундецен-4 (транс)	1081,2	1081,1		+
34	Ундецен-3 (транс)	1088,0	1085,4	+	+
35	Ундецен-2 (транс)	1095,3	1096,6	+	+
36	n-Ундекан	1100,0	1100,0	+	
37	Амилциклогексан	1115,2	—		
38	Нафтен C ₁₁	1126,0	—		
39	2,6-Диметилдекан	1134,1	1133,1	+	
40	Нафтен C ₁₁	1138,5	—		+
41	Не идентифицирован	1145,2	—		+
42	Нафтен C ₁₁	1149,5	—		
43	5-Метилундекан	1154,6	1153,6	+	
44	4-Метилундекан	1160,2	1158,6		
45	2-Метилундекан	1164,1	1164,0	+	
46	Додецен-6 (цис)	1170,4	1175,6	+	+
47	Додецен-4 (цис)	1179,6	1179,6	+	+
48	Додецен-2 (транс)	1194,0	1196,9	+	+
49	n-Додекан	1200,0	1200,0	+	
50	Додецен-2 (цис)	1203,0	1201,7	+	+

№ пика	Соединение	Индексы Ковача		Поглощение углеводородов	
		эксп.	лит.	ситя 5А	H ₂ SO ₄
51	Не идентифицирован	1209,9	—	+	
52	Не идентифицирован	1233,6	—	+	
53	5-Метилдодекан	1257,3	1258,6		
54	Олефин C ₁₃	1260,6	—		+
55	2-Метилдодекан	1262,0	1264,0		
56	Не идентифицирован	1268,0	—		
57	3-Метилдодекан	1270,0	1269,6		
58	Тридецен-6 (цис)	1271,5	1271,2	+	+
59	Тридецен-5 (цис)	1272,0	1273,8	+	+
60	Тридецен-6 (транс)	1276,0	1277,4	+	+
61	Тридецен-5 (транс)	1279,0	1279,5	+	+
62	Тридецен-1	1282,0	1283,1	+	+
63	Тридецен-2 (цис)	1304,0	1301,6		
64	Не идентифицирован	1308,0	—	+	

* Подробная расшифровка состава каучуков СКИ-3 и СКМС-30-АРКМ-15 приведена в работе [148].

** Наличие в пробе ацетальдегида доказано методом ТСХ.

вание искоемых примесей на этих колонках, можно графически найти класс анализируемых соединений пробы (групповой анализ), а далее с помощью зависимостей $\lg V_R - nC$ и $\lg V_R - T_{\text{кип}}$ (где $T_{\text{кип}}$ — температура кипения веществ одного класса или гомологического ряда) находят искоемые соединения. Можно использовать не две, а три или более колонок с различными НЖФ, сильно различающимися по полярности, что повышает достоверность идентификации примесей.

Практическим примером хроматографической идентификации примесей на колонках с различными НЖФ может служить качественный хроматографический анализ летучих токсичных органических соединений, попадающих в воздух цехов при вулканизации автомобильных шин или резиновой обуви. При этом была использована графическая зависимость $\lg V_{R_1} - \lg V_{R_2}$, где V_{R_1} — полипропиленгликоль, а V_{R_2} — сквалан, для построения которой были измерены времена удерживания нескольких десятков чистых индивидуальных соединений, присутствие которых предполагалось в анализируемой смеси: парафиновые, олефиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды C₆—C₁₂, кетоны C₂—C₆, кислоты C₁—C₅, альдегиды C₁—C₈, сульфиды C₂—C₁₂, амины C₄—C₇. Аналогичным образом исследовали и фракцию соединений пробы после десорбции из ловушки с силикагелем растворимых в воде примесей (кетоны, альдегиды, амины). Информация о качественном составе сложной смеси газовыделений резины, полученная из хроматографических данных, в сочетании с результатами предварительного исследования этой пробы с помощью различных методов физико-химиче-

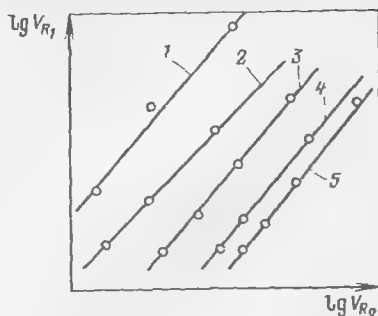


Рис. IV.2. Зависимость между логарифмами объемов удерживания примесей на неподвижных жидких фазах R_1 , R_2 [241]:

1 — нормальные углеводороды; 2 — ароматические углеводороды; 3 — спирты; 4 — кетоны; 5 — алкилиодиды.

ского анализа примесей (УФ- и ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрия, ТСХ, химические реакции на отдельные функциональные группы и др.) позволила достаточно корректно оценить соединения газов вулканизации резины. Основная масса этих веществ (было идентифицировано 150 соединений) принадлежит к алкилбензолам и токсичным соединениям серы (сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензтиофены и др.), хотя для нормирования содержания в воздухе рабочей зоны этой сложной смеси разнотипных соединений были выбраны ароматические амины.

Существенным недостатком метода является трудность отождествления хроматографических спектров, т. е. отдельных пиков на различных хроматограммах одной и той же пробы (даже с помощью ЭВМ), что существенно ограничивает использование этого приема идентификации примесей токсичных веществ.

Значительно более достоверные сведения о составе анализируемой пробы можно получить, используя информацию о качественном составе смеси загрязнителей, полученную с помощью химических реакций на отдельные функциональные группы, в сочетании с приемами чисто хроматографической идентификации примесей. Для иллюстрации этого способа рассмотрим пример, описанный в работе [245]. При анализе смесей часто неизвестны их типы, но полное число входящих в них соединений. На хроматограммах таких смесей могут быть пики, соответствующие двум и более соединениям с одними и теми же временами удерживания. Неопределенность такого типа можно разрешить с помощью групповых качественных реакций. Хроматограмма подобной смеси (5 хроматографических пиков) представлена на рис. IV.3, а. Однако качественные химические реакции на функциональные группы показали, что первый пик обусловлен спиртом и кетоном, второй — кетоном и эфиром, третий — меркаптаном, четвертый — альдегидом, спиртом и ароматическим углеводородом, а пятый пик — альдегидом и ароматическим углеводородом. Таким образом, данная смесь на самом деле состоит из 10, а не из 5 компонентов, как это следует из хроматограммы. Идентификацию компонентов этой смеси можно осуществить графически, как это показано на рис. IV.3, б. Как следует из рис. IV.3, б, первый пик на хроматограмме обусловлен наличием в анализируемой смеси этанола и пропанона-2, второй — смесью этилацетата и бутанона-2, третий — пропантиолом, чет-

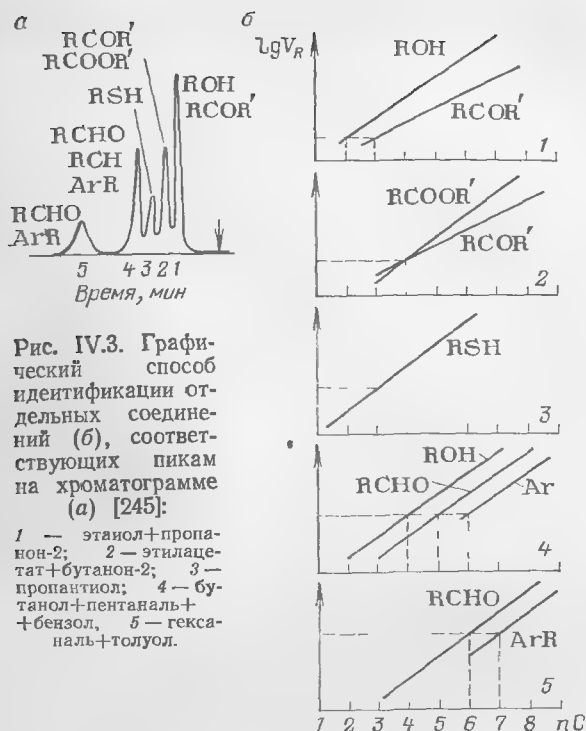


Рис. IV.3. Графический способ идентификации отдельных соединений (б), соответствующих пикам на хроматограмме (а) [245]:

1 — этанол+пропанон-2; 2 — этилацетат+бутанон-2; 3 — пропантиол; 4 — бутанол+пентаналь+бензол; 5 — гексаналь+толуол.

вертый — смесью бутанола, пентанала и бензола, а пятый — смесью гексаналя и толуола.

Такой способ расшифровки состава исследуемых смесей примесей токсичных веществ дает надежные результаты, однако при анализе более сложных композиций, особенно когда один и тот же реагент используют для идентификации более чем одной функциональной группы, или когда качественная реакция не позволяет различить изомеры с одной и той же функциональной группой, или когда некоторому хроматографическому пику соответствуют положительные реакции двух или более специфических реагентов, — этот прием идентификации имеет ограниченное применение.

Полезным приемом хроматографической идентификации примесей, особенно эффективным при анализе смесей полярных и неполярных веществ, является хроматографирование пробы на колонке с суперполярной НЖФ. Этим способом, например, можно практически полностью отделить неполярные парафиновые, циклопарафиновые и олефиновые углеводороды на колонке с 1,2,3-трис(цианэтокси)пропаном от полярных ароматических углеводородов [189]. При этом малотоксичные неполярные примеси элюируются вскоре после ввода пробы практически одним пиком, а токсичные алкилбензолы начинают выходить из хро-

матографической колонки лишь после элюирования парафинов C_{10} — C_{11} . После этого идентификация бензола и его гомологов не представляет труда и может быть осуществлена с большой достоверностью по чистым индивидуальным веществам с учетом порядка их элюирования на таких НЖФ.

Хроматографические приемы идентификации примесей наиболее эффективны при исследовании простых композиций загрязнителей воздуха или смесей однотипных соединений. При анализе токсичных примесей, относящихся к различным классам химических соединений, нужна дополнительная информация о составе анализируемой пробы, которую можно получить с помощью селективных детекторов или реакционной газовой хроматографии.

Селективные детекторы. Идентификация примесей с помощью селективных детекторов — один из наиболее эффективных способов. Он заключается в одновременном фиксировании разделенных на колонке соединений пробы двумя или более детекторами различной селективности (ПИД и ЭЗД, ПИД и ПФД, ЭЗД и ТИД, ПИД и ФИД [247]). В результате на одной из хроматограмм, например, полученной с помощью ПИД, записываются пики всех присутствующих в пробе органических соединений, в то время как на других в зависимости от используемого селективного детектора на фоне небольших пиков углеводородов записываются значительно более интенсивные, чем на первой хроматограмме, пики галогенсодержащих веществ (ЭЗД), соединений серы (ПФД), азот- или фосфорсодержащих примесей органических соединений (ТИД) и т. д. Подобное сравнение хроматограмм позволяет надежно идентифицировать многие токсичные соединения с функциональными группами [63]. Приведенный ниже пример может служить иллюстрацией надежного хроматографического определения низких концентраций галогенуглеводородов с помощью комбинации ПИД и ЭЗД в смеси с другими органическими загрязнителями воздуха. Как видно из рис. IV.4, этот прием позволяет селективно определить соединения галогенов, например обладающий канцерогенной активностью тетрахлорэтилен (пик 11), на фоне гораздо менее токсичных углеводородов.

С помощью селективных детекторов были исследованы вещества с неприятным запахом, попадающие в воздух с выбросами мусоросжигательных заводов. Одновременное фиксирование соединений пробы ПИД, ПФД и ТИД подтвердило присутствие в воздухе таких одорантов, как диметилсульфид, полисульфиды, алкил- и ацетилтиофены, алкилпиразины, жирные кислоты и индолы. Помимо приведенных выше комбинаций различных детекторов представляет интерес сочетание ПИД и ФИД; последний очень чувствителен к ароматическим углеводородам [248]. В этой работе показано, что отношение сигналов двух различных детекторов для одного и того же вещества — величина постоянная, и в комбинации с временем удерживания

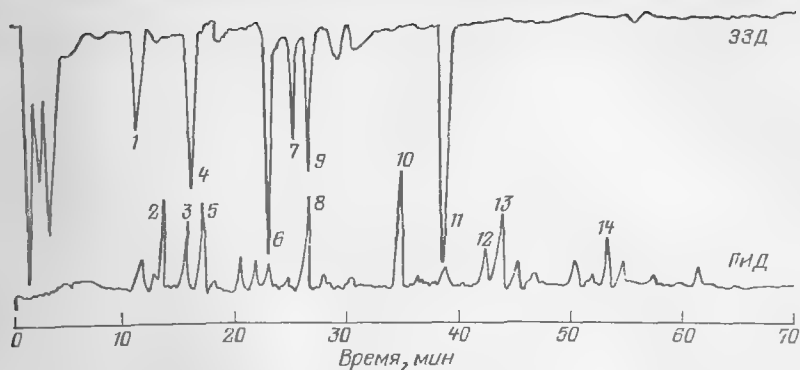


Рис. IV.4. Хромотаграмма разделения примесей органических загрязнений воздуха, полученная на колонке (2 м×3 мм) с 10% OV=101 и 0,5% карбовакса 20М на хромосорбе 750 при программировании температуры от -90 до 150 °С и с одновременным фиксированием элюируемых соединений ПВД и ЭЗД [63]:

1 — CF_2Cl_2 ; 2 — *n*-бутан; 3 — изопентан; 4 — CFCl_3 ; 5 — *n*-пентан; 6 — CHCl_3 ; 7 — CCl_3CH_3 ; 8 — бензол; 9 — CCl_4 ; 10 — толуол; 11 — C_2Cl_4 ; 12 — изононан; 13 — *m,p*-кислоты; 14 — 1,2,4-триметилбензол.

примесей токсичных соединений пробы она может служить характеристикой вещества.

Надежность получаемых результатов при использовании селективных детекторов достаточно высока. Основным недостатком метода является отсутствие достаточно полной информации о реакции детекторов на соединения различных классов, что ограничивает эффективное применение селективных детекторов для целей идентификации примесей в сложных композициях загрязнителей воздуха.

Реакционная газовая хроматография. Это наиболее простой и в то же время достаточно эффективный и надежный способ идентификации примесей различных веществ, широко используемый в практике газохроматографического анализа вредных веществ в воздухе. Чаше всего используют один из вариантов метода — метод вычитания (удаления), заключающийся в поочередном поглощении присутствующих в пробе соединений с помощью хроматографического реактора, расположенного в термостате хроматографа до или после разделительной колонки. Заполнение реактора различными химическими реагентами, перечень которых приведен в монографии [127] и обзоре [249], позволяет селективно удалять из смеси анализируемых веществ те или иные соединения, которые без особого труда можно идентифицировать, сравнивая полученные хроматограммы с результатами холостого опыта.

К недостаткам метода следует отнести малочисленную информацию о взаимодействии с применяемыми реагентами различных химических соединений, а также наличие побочных реакций, когда помимо целевых компонентов реактор задерживает

сопутствующие им примеси, что затрудняет интерпретацию результатов качественного анализа примесей.

Эффективным приемом идентификации примесей является селективная экстракция анализируемых соединений, позволяющая из всех сконцентрированных в ловушке веществ извлечь для последующего анализа и идентификации лишь целевые компоненты пробы, обычно наиболее токсичные и представляющие наибольший интерес для промышленной и коммунальной гигиены [241]. Этим приемом, в частности, можно достоверно идентифицировать метанол и другие растворимые в воде спирты C_1 — C_3 в смеси с углеводородами бензина после экстракции уловленных на угле соединений пробы дистиллированной водой [189]. Аналогичным способом можно дифференцировать сопутствующие примеси для последующей идентификации (например, с помощью характеристик удерживания примесей) растворимых в воде токсичных органических веществ с небольшой молекулярной массой (альдегиды, кетоны, кислоты, амины и др.), которые достаточно полно отделяются от практически нерастворимых в воде углеводородов и органических соединений с большой молекулярной массой. Однако при этом следует очень тщательно выбрать условия экстракции примесей, особенно длительность этой операции, поскольку микропримеси углеводородов (в отличие от макроколичеств) хорошо растворяются в воде.

В качестве экстрагентов можно использовать и другие полярные растворители (этиленгликоли, метанол, диметилформамид, ацетонитрил и др.) [241] или их смеси с неполярными растворителями (гексан — ацетонитрил, изооктан — диметилформамид, хлороформ — метанол, содержащий 40% H_2O , и т. д.). Эти системы применяют в хромато-распределительном методе газовой хроматографии [33] для надежной идентификации токсичных соединений различной природы, в том числе и в загрязнении воздуха.

Выбор способа идентификации примесей. К сожалению, ни один из перечисленных выше методов идентификации примесей, за исключением ГХМС-анализа, не позволяет получить абсолютного результата качественного анализа сложных смесей загрязнений воздуха ввиду невысокой надежности получаемых данных [15, 226]. Очевидно, что последнее обстоятельство в значительной мере зависит от квалификации аналитика и тщательности проведения всех операций по идентификации примесей. Следует помнить, что достаточно надежными можно считать лишь те результаты идентификации того или иного соединения пробы, которые получены двумя-тремя независимыми методами и подтверждены результатами анализа чистых веществ в условиях эксперимента. Известного приближения по достоверности к результатам ГХМС-исследования пробы можно достичь, применяя совокупность 8—10 различных физико-химических методов анализа для идентификации сложных композиций

загрязнителей воздуха. Последовательное использование для этой цели элементного анализа, селективных химических реакций на отдельные функциональные группы, газохроматографических приемов идентификации примесей, селективных детекторов и реакционной газовой хроматографии, методов ТСХ, а также ИК- и УФ-спектров сконцентрированной пробы позволило установить состав такого сложного для анализа объекта, как смесь летучих органических соединений газов вулканизации резины. Однако достоверность полученных результатов немногим более 60%, особенно для высокомолекулярных соединений сложной структуры, с трудом поддающихся газохроматографическому анализу.

Тем не менее в тех случаях, когда токсичные вещества принадлежат преимущественно к соединениям одного класса (например, одни лишь углеводороды или только хлоруглеводороды) или если доля сопутствующих им примесей (соединения других классов) невелика, применение чисто хроматографических приемов идентификации вполне оправдано и дает положительный результат. Это было показано нами на примере исследования воздуха, загрязненного парами бензина и уайт-спирита в производстве резиновой обуви и при исследовании газовой смеси каучуков различных марок. Техника идентификации примесей углеводородов и основные приемы интерпретации результатов хроматографического анализа примесей подробно описаны в работах [15, 104, 148].

При решении более сложных задач качественного анализа примесей (в отсутствие хромато-масс-спектрометра) для получения по возможности более корректных результатов можно рекомендовать такую последовательность операций.

1. Выявление потенциальных загрязнителей воздуха рабочей зоны*, исходя из особенностей технологии, состава и характеристики сырья.

2. Элементный анализ сконцентрированной пробы (С, Н, О, N, S, Hal), который позволяет примерно оценить наличие или отсутствие в воздухе соединений определенных классов. В последнем случае идентификация существенно упрощается.

3. Селективные химические реакции на некоторые функциональные группы (определение аммиака с реактивом Несслера, спиртов — с 8-гидроксихинолином, хлора — с *o*-толуидином, серы — сжиганием до диоксида серы и т. д.). Обычно эти реакции осуществляют до хроматографического разделения компонентов пробы.

4. Использование некоторых приемов ТСХ (определение альдегидов, фталатов, пестицидов и др.), ИК-спектроскопии (например, отсутствие или наличие полос поглощения свободного гидроксида или карбонила), УФ-спектрофотометрии (арома-

* При анализе атмосферного воздуха важно знать характеристику источников загрязнения.

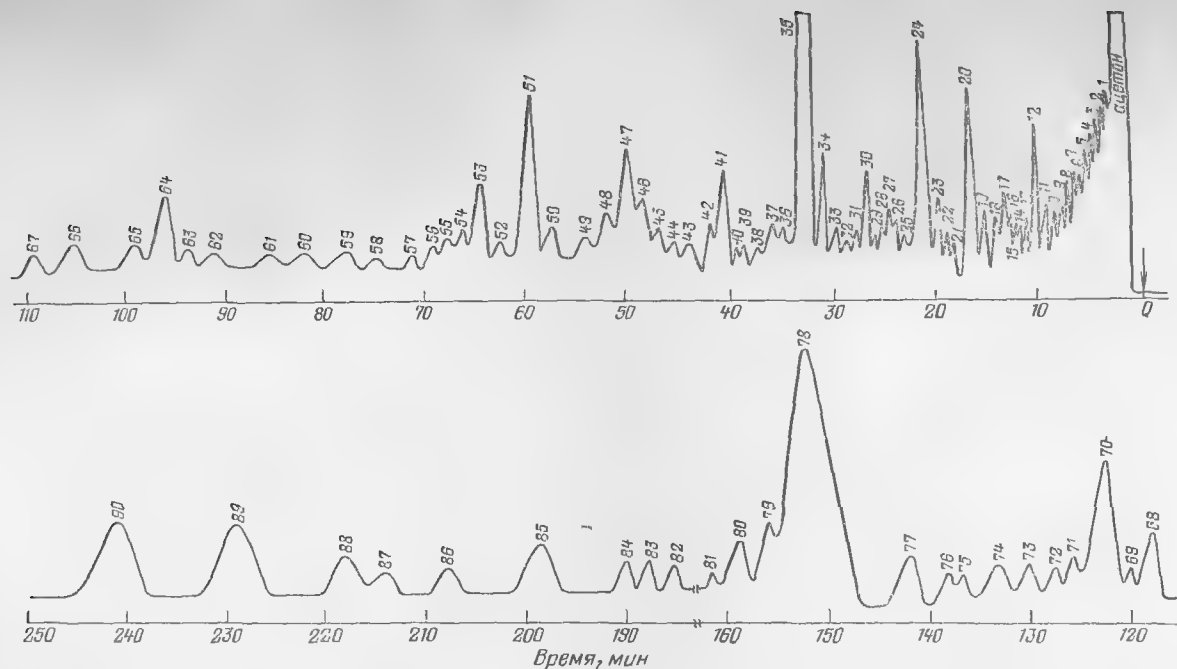


Рис. IV.6. Хроматограмма пробы воздуха в цехе вулканизации резиновой обуви, полученная на медной капиллярной колонке (70 м×0,25 мм) со скаланом при 100°C и с ПИД:

3, 10, 13, 18, 36, 54–57 — парафиновые углеводороды; 1, 17, 19, 26–29, 31, 38–40, 43–47, 49–50, 58, 59, 79, 83, 84, 89, 90 — ароматические углеводороды; 2, 7, 52 — нафтены; 4, 5, 9, 11, 16, 25, 30, 32, 35, 37, 41, 48, 51, 60, 61, 64, 66, 73, 74, 78, 81, 82, 85–88 — сероорганические соединения (сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и др.); 15, 20, 23, 34 — кислородсодержащие органические соединения (альдегиды и кетоны); 8, 24, 53, 67–72 — олефины; 14, 21, 22, 33, 42, 62, 63, 75–77, 80 — азотсодержащие органические соединения (ароматические амины).

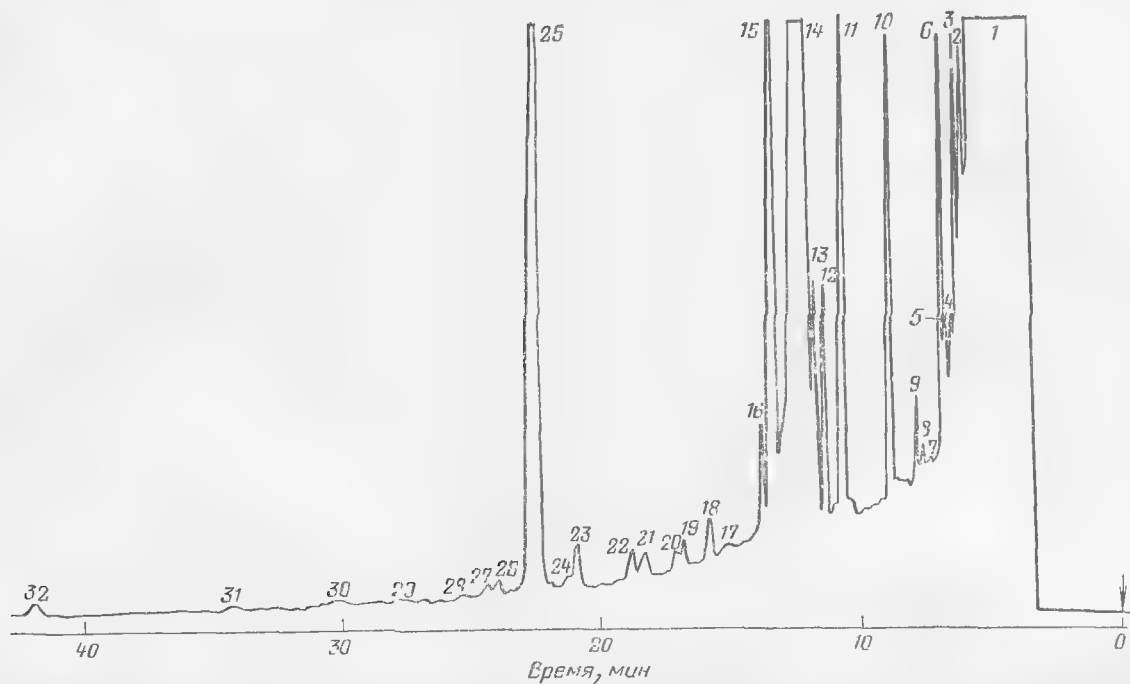


Рис. IV.5. Хроматограмма загрязнений воздуха летучими соединениями производства полистирола, полученная на медной капиллярной колонке (70 м×0,25 мм) со скваланом при 100 °С и с ПИД:

1 — хлороформ (растворитель); 2 — толуол; 3, 4 — олефин C_6 ; 5–9 — парафины C_6 ; 10 — этилбензол; 11 — стирол; 12, 14, 15 — парафины C_6 ; 13 — кумол; 16 — *n*-пропилбензол; 17 — 1-метил-4-этилбензол; 18 — 1-метил-2-этилбензол; 19 — α -метилстирол; 20 — *трет*-бутилбензол; 21 — 1,2,4-триметилбензол; 22 — изобутилбензол; 23 — *м*-цимол; 24 — *п*-цимол; 25 — *о*-цимол; 26 — 1,3-диэтилбензол; 27 — 1-метил-3-*n*-пропилбензол; 28 — *n*-бутилбензол; 29 — 1-метил-2-*n*-пропилбензол; 30 — 1,4-диметил-2-этилбензол; 31 — олефин C_{11} ; 32 — 1,2,4,5-тетраметилбензол.

тические соединения) и другой информации о составе пробы, полученной любым из методов (полярография, атомная абсорбция, люминесцентный анализ и т. д.).

5. Хроматографическое разделение сконцентрированной пробы (лучше на капиллярной колонке).

6. Использование чисто хроматографических приемов идентификации примесей с применением селективных детекторов, реакционной газовой хроматографии и др.

Применение совокупности этих операций позволяет в некоторых случаях добиться удовлетворительных результатов даже при анализе проб сложного состава. В более простых случаях, когда проба содержит одни лишь углеводороды (анализ паров бензинов и растворителей) или хлоруглеводороды, или их смеси с соединениями кислорода (анализ паров растворителей), достоверные сведения о составе пробы можно получить с помощью одних лишь приемов газовой хроматографии [15]. Примером может служить идентификация микропримесей ароматических углеводородов, загрязняющих воздух рабочей зоны в производстве ударопрочного полистирола. После разделения углеводородов пробы на КК со скваланом они были идентифицированы по индексам удерживания и чистым индивидуальным веществам с учетом порядка их элюирования на использованной НЖФ (рис. IV.5). Помимо особо токсичных стирола и α -метилстирола в состав загрязнителей воздуха в этом случае входят алкилбензолы C_7 — C_{10} , а также парафины и олефины C_8 — C_{11} , обладающие значительно меньшей токсичностью.

Основным недостатком комплексного анализа (идентификации) примесей является его длительность при невысокой достоверности получаемых результатов в случае исследования сложных смесей загрязнителей воздуха, относящихся к разным классам химических соединений. Даже после почти полного разделения на КК сложную смесь газов вулканизации резины (рис. IV.6), об анализе которой уже упоминалось выше, нельзя охарактеризовать однозначно. Несмотря на детальное исследование с помощью различных методов анализа, информация о составе газов вулканизации резины недостаточна (алкилбензолы и сероорганические соединения). О присутствии в исследуемой смеси других токсичных соединений, обнаруженных методом газовой хроматографии (ароматические амины, спирты, альдегиды и др.), можно судить лишь с вероятностью 50—70%.

В этом и подобных случаях наиболее оптимальным решением является использование ГХМС-анализа примесей (см. гл. V). Применение ГХМС-метода оправдано как в арбитражных случаях, так и при оценке условий труда на особо вредных производствах. Достоверная информация о составе пробы, полученная с помощью ГХМС-анализа, позволяет создать более простую (но достаточно надежную) газохроматографическую методику для повседневных анализов.

Таблица IV.5. Газы, выделяющиеся из различных полимеров [250]

Полимер	Летучие токсичные соединения
Стирол — бутадиев Полиэтилентерефталат Силиконовая резина	Акролеин, кислые газы* Оксид углерода, кислые газы Уксусная кислота, фенол, кислые газы Кислые газы
Полисульфон Нейлон Фторированный этиленпропиленовый сополимер Поливинилхлорид	Аммиак Формальдегид, фтороводород
Полиэфирная резина	Бензол, фталевый ангидрид, хлороводород** Акролеин, фенол, тетрагидрофуран, кислые газы
Полидиаллилфталат Бромированный эпоксид Пенополиуретан	Бензол, формальдегид, кислые газы Крезол, диметилформамид, фенол Альдегиды, формальдегид, толуиленидиизоцианат

* Кислые газы (HCl, HCN, SO₂, HBr, H₂S, HF), а также аммиак определялись в отдельной пробе кондуктометрическим методом. Моноксид углерода определяли индикаторным методом (линейно-колористический метод).

** В газовойделении из ПВХ возможно наличие обладающего высокой канцерогенной активностью винилхлорида.

Примером эффективного использования ГХМС-анализа примесей в промышленно-санитарной аналитической химии служит исследование состава летучих токсичных веществ, попадающих в воздух производственных (жилых, бытовых, административных) помещений при нагревании (термодеструкции) различных полимерных материалов до 250—300 °C [250]. В этом случае после улавливания соединений пробы загрязненного воздуха в ловушке с тенаксом и термодесорбции сконцентрированных примесей их исследовали методом ГХМС. Таким путем удалось установить наиболее токсичные соединения, выделяющиеся в воздух рабочей зоны из различных полимеров и пластмасс, — это уксусная кислота, акролеин, бензол, *o*, *p*-крезолы, формальдегид, муравьиная кислота, фурфурол, цианистоводородная кислота, метиламин, нафталин, фенол, фталевый ангидрид, диоксид серы, толуиленидиизоцианат и др. В табл. IV.5 суммированы сведения о наиболее характерных токсичных веществах, выделение которых в воздух связано с нагреванием определенного вида полимерных материалов.

Данные табл. IV.5 позволяют применять значительно более простые, чем ГХМС-методы, газохроматографические методики анализа для характеристики состава воздуха рабочей зоны при синтезе, хранении и переработке в изделия различных пластмасс и полимеров [251].

Реакционно-сорбционные методы. Альтернативой ГХМС-анализу примесей и исследованию состава пробы различными методами физико-химического анализа, на наш взгляд, может слу-

жить использование реакционно-сорбционных методов (РСМ) идентификации примесей [15, 34]. Сущность реакционно-сорбционных (реакционно-хроматографических) методов анализа примесей состоит в предварительном поглощении (в процессе отбора пробы) мешающих анализу сопутствующих примесей в форколонке-реакторе, расположенном перед ловушкой-концентратором целевых компонентов, которые не задерживаются в реакторе. Меняя заполнение форколонки (сорбенты и химические реагенты), можно в широких масштабах варьировать селективность реактора. Это позволяет пропускать в концентратор с адсорбентом лишь определенные индивидуальные соединения или группы веществ по выбору исследователя [15]. Фактически таким образом можно осуществлять систематический качественный анализ загрязненного воздуха, причем получаемые результаты по достоверности уступают в общем случае лишь результатам ГХМС-анализа.

Метод прост и доступен для использования в любой химической лаборатории, поскольку в составе реактора применяют широко используемые на практике реактивы и адсорбенты. В отличие от обычных приемов концентрирования примесей, заключающихся в поглощении в ловушке всех без исключения анализируемых веществ, РСМ позволяют практически избежать побочных реакций в концентраторе (каталитическое разложение примесей, полимеризация, реакции анализируемых веществ друг с другом и т. д.). Последнее обстоятельство делает анализ гораздо более корректным, чем в обычном варианте.

Кроме того, поглощение всех (или по крайней мере 70—80%) мешающих анализу примесей в несколько раз повышает чувствительность определения целевых компонентов пробы, которые концентрируются в ловушке уже в отсутствие конкурирующей сорбции сопутствующих примесей, что обусловлено значительным (в несколько раз) увеличением объема до проскока основного компонента анализируемого воздуха. Метод РСМ является чрезвычайно селективным, поскольку сочетает селективность химических реакций (форколонка-реактор) с селективностью газохроматографического разделения и детектирования примесей (хроматографическая колонка).

Основным достоинством РСМ является принципиально новая возможность существенно повышать надежность и достоверность результатов идентификации примесей. Удаление всех или большинства мешающих анализу соединений пробы и селективное выделение и направленное концентрирование в ловушке с адсорбентом целевых (наиболее токсичных) соединений значительно облегчает последующую их идентификацию и делает ее значительно более достоверной, чем в обычном варианте хроматографического анализа примесей.

Найдены оптимальные варианты заполнения форколонок-реакторов (стеклянная трубка 20 см×4 мм), позволяющие поочередно задерживать все мешающие корректному газохрома-

тографическому анализу примеси органических веществ и пропускать в концентратор с активным углем или силикагелем примеси углеводов [190], галогеналкилов [132], соединений кислорода и органических соединений серы [252]. Наиболее легкой задачей является предварительное поглощение реакционноспособных соединений с функциональными группами и концентрирование в ловушке гораздо менее активных углеводов, а наиболее трудной задачей РСМ представляется поглощение в реакторе углеводов и беспрепятственное пропускание в концентратор гораздо более реакционноспособных соединений серы, кислорода и азота. Решить одну из таких задач (удаление аминов, нитрилов и нитросоединений из загрязненного воздуха, содержащего все возможные примеси, в том числе и неактивные углеводороды) удалось лишь частично с помощью форколони, содержащей цеолит 5А и версамид 900 [15].

РСМ можно с успехом использовать для селективного и высокочувствительного хроматографического определения в воздухе индивидуальных загрязнителей, представляющих интерес для гигиены труда. Применение РСМ дает возможность экспрессно и точно определения микропримесей СО, метанола, COCl_2 , синильной кислоты, винилхлорида и других примесей токсичных веществ [15]. Уже сейчас с помощью РСМ определяют углеводороды (парафины, циклопарафины, олефины и ароматические углеводороды), используя реактор с литийалюминийгидридом, ацетатом свинца, фосфорной кислотой и версамидом 900, в воздухе цехов нефтехимических производств и машиностроительных заводов [253] и в выхлопных газах автомобилей [254]. Корректное определение винилхлорида, обладающего, по литературным данным, высокой канцерогенной активностью, стало возможным при использовании РСМ, так как этот метод позволяет проводить специфическое определение в присутствии любых примесей органических соединений. В присутствии наиболее часто встречающихся вместе с винилхлоридом примесей легких углеводородов и летучих хлор- и кислородсодержащих органических веществ (производство и переработка поливинилхлорида, производство искусственной кожи, производство обуви, линолеума, изоляции проводов и т. д.) надежно определить винилхлорид можно только после удаления сопутствующих примесей в реакторе с молекулярными ситами 5А, концентрированной серной кислотой на стекловолокне и версамидом 900 на хроматоне. Реактор с цеолитом 5А, серной кислотой, ацетатом свинца и фосфорной кислотой применяют при селективном определении в воздухе следовых количеств канцерогенно-активных хлоруглеводородов, например винилхлорида, три- и тетрачлорэтилена и других галогенуглеводородов [132].

Предварительное пропускание анализируемого воздуха через короткую колонку с 2% NaOH или смесью 2,4-динитрофенилгидразина и фосфорной кислоты на стеклянных шариках

[255] или через форколону с Na_2CO_3 [256] позволяет после концентрирования примесей в ловушке с силикагелем или в концентраторе со смесью 0,1% FFAP и H_3PO_4 на карбопаке С проводить корректную идентификацию и количественный хроматографический анализ жирных кислот и карбонильных соединений $\text{C}_2\text{—C}_5$ в воздухе рабочей зоны. Аналогичная форколонка (20% KOH на стеклянных шариках) позволяет надежно идентифицировать в воздухе фенолы в присутствии жирных кислот. Для однозначной идентификации микроколичеств стирола мешающие анализу примеси эфиров отделяли от основной пробы в реакторе с 10% NaOH на шималите (образование соответствующих спиртов и кислот), карбонильные соединения поглощали в форколонке с 2% 2,4-динитрофенилгидразина на стеклянных шариках, в то время как стирол проходил через эти реакторы без изменения и концентрировался в ловушке с тенаксом [257].

В США запатентован реактор для эффективного выделения из воздуха N-нитрозосоединений [258], которые отделяются от мешающих анализу примесей аминов с помощью сульфаминовой кислоты. Форколонка с бисульфитом натрия эффективно поглощает ацетальдегид, мешающий газохроматографическому определению винилхлорида в воздухе рабочей зоны. Разработан реакционно-хроматографический метод определения низких концентраций аэрозоля гидразина и диметилгидразина с предварительным поглощением (удалением) мешающих анализу примесей этилацетата, 2-фуральдегида и их производных [259].

В работе [260] в качестве селективных комплексообразующих сорбентов для реакторов-форколонок используют хелаты лантаноидов. Для идентификации компонентов сложных смесей органических соединений табачного дыма применяют реактор, содержащий комплекс европия с *n*-ди(4,4,5,5,6,6-гептафтор-1,3-гександионил)бензолом. Этот реактор избирательно удерживает нуклеофильные соединения (альдегиды, кетоны, спирты, простые и сложные эфиры и т. д.), а алканы, алкены, ароматические углеводороды, хлорорганические соединения и стерически затрудненные соединения не задерживаются форколонкой и анализируются на капиллярной колонке с SE-54 при повышении температуры от -50 до 180°C . Практически нелетучие полимеры на основе фторированных трис(β -дикетонатов) лантаноидов при введении их в форколону эффективно поглощают кислородсодержащие соединения и отделяют их от углеводородов и хлоруглеводородов вследствие комплексообразования между нуклеофильными соединениями кислорода и координационно ненасыщенными лантаноидами. Этот вариант РСМ используют для определения летучих составляющих мочи и идентификации примесей, образующихся при термоокислительном крекинге бензина (рис. IV.7).

При определении в воздухе токсичных N-нитрозосоединений, образующихся при использовании в машиностроении и метал-

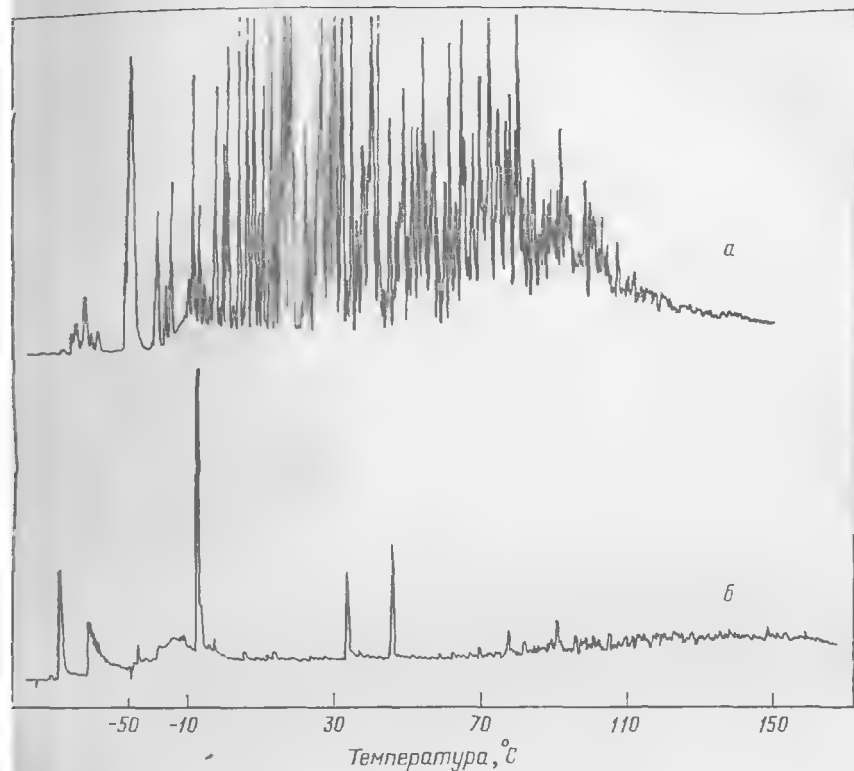


Рис. IV.7. Хроматограмма летучих продуктов термоокислительного крекинга бензина, полученная на капиллярной колонке (30 м×0,31 мм) с силиконом SE-54 при повышении температуры от -50 до 180 °C [260]:

а — соединения, не задерживаемые форколонкой (углеводороды); *б* — соединения, задерживаемые форколонкой (альдегиды, кетоны, спирты).

лургии смазочно-охлаждающих жидкостей на основе этаноламинов, используют метод предварительного удаления нитритов с помощью ионообменной хроматографии, денитрозирования нитросоединений и определения NO по хемилюминесцентной реакции с озоном [261].

Хотя при анализе примесей токсичных неорганических газов проблема идентификации примесей стоит не так остро, как при определении органических веществ, метод РСМ часто незаменим и в этом случае — особенно когда анализируют примеси реакционноспособных соединений. Предварительное вымораживание в форколонке с сухим льдом и ацетоном или метанолом позволяет отделить диоксид хлора от примесей хлора, озона и оксидов азота, совместное концентрирование которых приводит к многочисленным химическим взаимодействиям и радикальному изменению состава пробы [229]. При газохроматографическом определении в воздухе очень низких концентраций диоксида серы с помощью ПФД (около $10^{-7}\%$) для повышения селек-

тивности анализа диоксид серы отделяют от сопутствующих примесей других сернистых веществ (сероводород, сульфиды, меркаптаны) пропусканием пробы анализируемого воздуха через фильтр из твердого гидрокарбоната натрия [15].

При концентрировании микропримесей N_2O в форколонке с цеолитом 13X рекомендуется предварительное удаление мешающих хроматографическому анализу следов влаги и диоксида углерода в реакторе с безводными сульфатом кальция и перхлоратом магния и аскаритом. Эффективно отделить микроконцентрации CO от сопутствующих и мешающих анализу примесей метана и легких углеводородов C_2-C_3 , а также от неорганических газов (диоксид углерода, аммиак, сероводород, диоксид серы) и паров воды можно пропусканием пробы воздуха через реактор с цеолитом 5A или форколонку с молекулярными ситами 13X и активным углем, охлажденным до $0^\circ C$. После концентрирования свободных от сопутствующих веществ примесей CO их можно анализировать с помощью любого физико-химического метода анализа.

Эффективной форколонкой при газохроматографическом определении примесей в воздухе (особенно в атмосфере), содержащем обычно большие количества влаги, является реактор с молекулярными ситами 3A, который эффективно задерживает воду и не поглощает большинства органических соединений (за исключением метанола) и неорганических газов, кроме аммиака [67]. Применение такой осушительной системы позволяет отбирать и анализировать большие пробы атмосферного воздуха даже при охлаждении ловушки до $0-78^\circ C$.

Достоинства РСМ-анализа примесей позволяют создать специфические методики определения в воздухе наиболее токсичных и важных для токсикологического и гигиенического изучения промышленных ядов (винилхлорид, метанол, соединения серы и др.), доступные для внедрения в заводских санитарно-гигиенических лабораториях и лабораториях санитарно-эпидемиологических станций. Сочетание селективности химических реакций с высокоэффективным разделением примесей методом газовой хроматографии предоставляет аналитикам возможность создавать индивидуальные и групповые методики для определения самых разнообразных примесей вредных веществ, загрязняющих атмосферу и воздух рабочей зоны.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ

На этой стадии газохроматографического определения примесей токсичных веществ в воздухе нет таких острых проблем, как при качественном определении состава загрязнений воздуха. Наличие большого числа высокочувствительных детекторов и совершенствование техники хроматографического определения примесей позволяют получать достаточно корректные результа-

ты количественного анализа даже на уровне концентраций 10^{-6} — $10^{-7}\%$.

Количественная интерпретация хроматограмм при получении количественных результатов методом абсолютной градуировки сводится к вычислению (измерению) высоты пика или площади под пиком ($S=h\mu$, где h — высота пика, а μ — ширина пика на половине его высоты) и построению графической зависимости полученной площади от количества анализируемого вещества.

При расчетах методом внутреннего стандарта, которым является одно из определяемых веществ, содержание определяемого вещества m_j (в масс.%) в смеси вычисляют по формуле [15].

$$m_j = \frac{m_i S_j}{S_i}$$

где m_i — содержание вещества, принимаемого за стандарт в смеси, % (масс.); S_i и S_j — площади под пиками стандарта и j -го компонента.

Поскольку сигнал детектора зависит от природы (структуры, элементного состава) исследуемого вещества, для повышения точности определения необходимо при расчетах вводить поправочные коэффициенты. Следует иметь в виду, что коэффициенты можно применять лишь в линейной области зависимости сигнала отклика от содержания вещества, и ими нельзя пользоваться в условиях перегрузки хроматографической колонки. Значение абсолютных поправочных коэффициентов зависит от условий проведения хроматографического процесса, поэтому на практике при градуировке детектора (например, ПИД) разными количествами одного и того же вещества и тщательном соблюдении условий градуировки и анализа ими пренебрегают.

При расчетах методом внутреннего стандарта в случае зависимости чувствительности детектора от природы определяемых примесей токсичных веществ вычисляют относительные поправочные коэффициенты f_i по формуле [241]

$$f_i = \frac{m_i S_j}{m_j S_i}$$

Зная содержание примесей в анализируемой пробе, можно рассчитать их концентрацию в воздухе (см. гл. III).

Рекомендации по метрологической оценке результатов аналитических определений приведены в статье [262]. Метрологические основы газовой хроматографии подробно изложены в монографии [223]. Как уже отмечалось выше [223], правильным считается анализ, в котором отклонение среднего результата определения от надежно установленного содержания компонента в смеси статистически незначимо. При этом следует учитывать тот факт, что газовой хроматографии свойственна

большая систематическая и малая случайная погрешности. Однако это справедливо лишь в том случае, если речь идет об анализе пробы, условия качественного анализа которой изучены недостаточно полно, а условия разделения и подготовки пробы не имеют еще специального методического описания. Если методика разработана достаточно корректно и полно описана, внесение значимой систематической погрешности в результаты анализа, как правило, является следствием грубых промахов исполнителей.

При анализе сложных композиций загрязнений воздуха неизвестного или частично известного состава именно качественный анализ пробы (идентификация индивидуальных токсичных веществ), как было показано выше, встречает значительные трудности. Поэтому перед проведением количественного анализа аналитику часто приходится иметь дело с композициями вредных веществ, состав которых известен далеко не полностью [15], что создает предпосылки для появления значительной систематической погрешности в результате определений. Исключить такого рода погрешности можно лишь после исчерпывающей и достоверной идентификации состава пробы (например, при использовании ГХМС-анализа) или с помощью РСМ-анализа, позволяющего выделить из присутствующих в воздухе токсичных примесей одно или несколько целевых соединений для последующего количественного определения их содержания в анализируемом воздухе [190].

Другими объективными условиями исключения значимой систематической погрешности при газохроматографическом определении примесей вредных веществ в воздухе можно считать следующие [14, 15, 223]: газохроматографическая система должна быть рассчитана на определенный тип пробы; отбор проб должен быть представительным и воспроизводимым; части хроматографа, контактирующие с пробой, не должны химически реагировать с определяемыми компонентами или изменять их концентрацию в пробе вследствие адсорбции; компоненты смеси перед определением в детекторе должны быть полностью разделены в хроматографической колонке.

При выполнении последнего условия взаимное влияние компонентов смеси, являющееся, как известно, одним из основных источников систематической погрешности в физико-химических методах определения примесей, в принципе может быть исключено. Кроме того, после исчерпывающего разделения соединений пробы, например на СКК, существенно упрощается последующая идентификация примесей, хотя для получения достоверных сведений о качественном составе пробы одного этого условия недостаточно. Если разделение достигнуто, источником систематических погрешностей является в основном изменение чувствительности детектора. Контроль чувствительности можно проводить по чистым компонентам, поскольку как при контроле, так и при анализе детектор работает на бинарной смеси газа-

носителя и чистого компонента. Сравнительная простота контроля позволяет сделать его регулярным и тем самым практически исключить значимую систематическую погрешность [223].

Однако даже и при оптимальном выборе системы отбора пробы, колонки и детектора точность анализа может оказаться неудовлетворительной, если содержание основных компонентов в пробе может изменяться [14]. При этом могут появляться помехи, которые вначале отсутствовали. Основная погрешность газохроматографического определения примесей связана именно с пробоотбором (см. гл. II). Неполное улавливание вредных веществ из воздуха, недостаточно эффективное извлечение соединений пробы из ловушки с сорбентом, изменение состава и концентрации пробы в концентраторе вследствие химических реакций, а также невысокая точность измерения скорости аспирируемого воздуха через ловушку-концентратор примесей или неучитываемое в эксперименте изменение объема поглотительного раствора при поглощении примесей в процессе отбора пробы в жидкостной поглотитель — вот основные источники погрешности пробоотбора, которые в конечном итоге приводят к увеличению погрешности всего аналитического определения примесей в воздухе [15, 190].

Для охвата возможного или даже обычного интервала концентраций определяемых компонентов может понадобиться детектирующая система с линейным динамическим диапазоном порядка 10^4 или даже больше. Точность определения компонентов, концентрация которых выходит за рамки линейного динамического диапазона хроматографической системы, разумеется, невелика [14].

ТОКСИЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Анализ органических и неорганических соединений, за исключением некоторых аэрозолей металлов, анализируемых методом атомной абсорбции, и высококипящих соединений типа ПАУ, ПХБ и пестицидов, для анализа которых более предпочтительны методы тонкослойной и жидкостной хроматографии, является прерогативой газовой хроматографии. Ведущая роль принадлежит газовой хроматографии и при анализе основных загрязнителей атмосферного воздуха. Если оксиды азота определяют в основном методом хемилюминесценции, а для экспрессного анализа оксидов углерода применяют ИК-анализаторы, то диоксид серы, углеводороды, а также твердые частицы и такие важные и токсичные соединения, как N-нитрозамины, галогенуглеводороды, органические соединения серы и кислорода и многие другие токсичные и опасные для человека и окружающей среды химические соединения определяют почти исключительно методом газовой хроматографии.

При анализе воздуха, несмотря на существование ИК-анализаторов, для определения в атмосфере низких концентраций оксида углерода (на уровне 10^{-5} — $10^{-6}\%$), являющегося одним из главных загрязнителей атмосферы и воздуха рабочей зоны, с успехом используют газовую хроматографию. Существуют два основных способа газохроматографического анализа СО. Первый основан на предварительном концентрировании примесей СО из воздуха при низкой температуре с последующей термодесорбцией сконцентрированных примесей и их хроматографическим анализом. Анализируемый воздух пропускают через охлаждаемую жидким азотом стальную колонку ($12\text{ см} \times 4\text{ мм}$) с молекулярными ситами 5А. Затем колонку нагревают несколько секунд до 200 — 300°C и пробу вытесняют в хроматографическую колонку ($1\text{ м} \times 3\text{ мм}$) с цеолитом 5А, где СО отделяют от сопутствующих примесей (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4) при 28°C и детектируют микропримеси СО с помощью аргонного ионизационного детектора на уровне $10^{-5}\%$ [15].

Для этой цели можно использовать и катарометр, но в этом случае чувствительность определения не выше 1 мг/м^3 . Правда, существуют и более чувствительные детекторы по теплопроводности, позволяющие анализировать O_2 , СО, CO_2 и легкие углеводороды в концентрациях $2 \cdot 10^{-5}\%$ [15], но они пока еще не нашли применения в серийных моделях газовых хроматографов. Такой же чувствительностью к оксиду углерода обладают термохимический пироэлектрический детектор и неоновый ионизационный детектор, сигнал которого обусловлен ионизацией молекул СО метастабильными атомами неона [263]. Неоновый детектор менее капризен и более надежен в эксплуатации, чем наиболее чувствительный и часто используемый гелиевый ионизационный детектор, чувствительность которого к СО и другим постоянным газам не менее $10^{-7}\%$.

Второй способ позволяет анализировать оксид углерода на уровне $10^{-5}\%$ после каталитического превращения СО в CH_4 с последующим фиксированием микропримесей метана ПИД. Оксид углерода предварительно отделяют от O_2 , N_2 и легких углеводородов в форколоне с охлажденным цеолитом 5А, а затем гидрируют СО в токе водорода в хроматографическом реакторе с никелевым катализатором при 250 — 300°C [264]. Чувствительность этого метода не ниже $0,1\text{ мг/м}^3$.

Реактор (метанатор) с катализатором (10%-ный раствор нитрата никеля нанесен на хромосорб Р) можно разместить непосредственно в хроматографической колонке, что улучшает симметрию пиков СО и позволяет использовать для подобных определений обычные модели газовых хроматографов [265]. Исследование различных твердых носителей для никелевого и рутениевого катализаторов (хромосорбы, силосель, целит С-22, стеклянные гранулы) показало, что максимальной чувствитель-

ности анализа этим способом можно достичь, нанося катализатор на шималит (диатомитовый носитель японского производства). В этом случае чувствительность анализа не ниже $10^{-7}\%$. Такой (и даже более высокой) чувствительности определения СО можно добиться, комбинируя оба метода хроматографического анализа СО — предварительное концентрирование примесей с последующим конвертированием СО в метан.

Галогены и их производные

Эти токсичные и реакционноспособные загрязнители более характерны для воздуха производственных помещений, чем для атмосферы. Газохроматографическое определение микроконцентраций галогенов и интергалогенидов встречает существенные трудности, связанные с высокой реакционной способностью этих соединений. Поэтому до сих пор основным методом их определения в воздухе остаются традиционные классические методы химического анализа. Но в некоторых случаях (анализ фосгена, фтористых соединений серы и некоторых интергалогенидов), особенно при анализе галогенов очень низких концентраций, газовая хроматография гораздо эффективнее.

Основным условием газохроматографического определения в воздухе неорганических агрессивных соединений является применение инертных хроматографических насадок и коррозионно-стойких материалов коммуникаций хроматографов. Успешный анализ галогенидов невозможен также без длительного предварительного кондиционирования сорбентов и всей хроматографической системы анализируемыми примесями [229]. Однако даже применение тефлона и полимеров на основе фторхлоруглеводородов не исключает полностью потерю анализируемых веществ за счет необратимой адсорбции. Кроме того, не существует достаточно чувствительных и в то же время устойчивых к агрессивным газам хроматографических детекторов [243]. Поэтому при анализе таких чрезвычайно реакционноспособных газов, как фтор, фтороводород и трифторид хлора, используют метод реакционной газовой хроматографии, превращая эти соединения в инертные производные, с большой чувствительностью детектируемые с помощью ионизационных детекторов [229]. Разработан метод количественного определения микроконцентраций HF в воздухе после превращения его в триметилфторсилан по реакции с триметилхлорсиланом с последующим ГХ-анализом образовавшегося продукта на колонке (2 м × 4 мм) с 12% NG 100 на поролите S с использованием ПИД [266].

Для определения очень низких концентраций хлороводорода в стратосфере и тропосфере HCl превращают реакцией с эфиром бромгидрином в 1-хлор-3-бромпропанол-2, который фиксируют ЭЗД после отделения сопутствующих примесей на капиллярной колонке с OV-17 при программировании температуры от 100 до

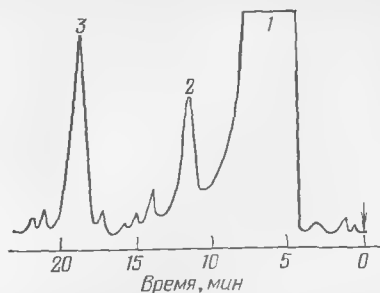


Рис. IV.8. Хроматограмма воздуха литейного цеха, загрязненного продуктами термодеструкции гексафторида серы, полученная на стальной колонке (3 м × 4 мм) с порпаком Q при 50°C с ПФД:

1 — гексафторид серы; 2 — тетрафторид серы; 3 — тионилфторид.

180°C [267]. Этот детектор наиболее чувствителен к галогенам, но он легко выходит из строя при контакте с коррозионно-активными газами [229, 243]. Для детектирования микропримесей неорганических агрессивных газов (HCl , Cl_2 , NO_2 , COCl_2 и др.) можно использовать аргонный плазменный детектор, который позволяет на хроматографе из стекла и тефлона анализировать эти токсичные примеси в концентрации $10^{-5}\%$.

Наряду с ИК-спектроскопией газовая хроматография является одним из лучших методов определения в воздухе низких концентраций очень токсичного фосгена. Для этой цели используют обычные хроматографические насадки и ЭЗД, чувствительность которого к COCl_2 не ниже $10^{-8}\%$ с погрешностью определения около 15%. Большие трудности вызывает хроматографический анализ продуктов термодеструкции гексафторида серы (тетрафторид серы, фторид тионила, фторид сульфонила и др.), применяющегося в качестве защитной атмосферы в литейном производстве. Микропримеси токсичной SF_4 и других соединений фтора хорошо отделяются от SF_6 на колонке с порпаком Q или фторсиликоновой НЖФ на хроматоне и детектируются с помощью ПФД (рис. IV.8). Этим методом в процессе плавки металла в атмосфере гексафторида серы в воздухе литейного цеха был найден тетрафторид серы, по токсичности превосходящий фосген.

Соединения азота

Для определения в воздухе диоксида азота, относящегося к главным загрязнителям атмосферы и промышленного воздуха, в аналитической практике используют колориметрию (реактив Грисса) и хемилюминесценцию (см. гл. VI). Прямой газохроматографический анализ этого реакционноспособного газа возможен, хотя в силу высокой реакционной способности оксидов азота и их неустойчивости такое определение не является оптимальным [243].

Для поглощения из воздуха микропримесей оксидов азота применяют ловушку с медными дробинками, а для селективного улавливания оксида и диоксида азота предложен специальный пробоотборник из трех различных секций. Две крайние секции

содержат молекулярные сита 13X, импрегнированные триэтаноломином, а центральная — окислительный катализатор. Диоксид азота адсорбируется в первой секции, NO окисляется до NO₂ на катализаторе в центральной секции и улавливается в третьей секции. Такая ловушка может быть использована для концентрирования 1—5 мг/м³ диоксида азота и 9—50 мг/м³ оксида азота с эффективностью улавливания 96% NO₂ и 97% NO при концентрации 9 мг/м³ и 67% для 50 мг/м³. Если в качестве катализатора применять хромовый ангидрид, то эффективность окисления оксида азота при концентрации выше 200 мг/м³ составляет 90%. Хорошей ловушкой при газохроматографическом определении диоксида азота в смеси с хлором, хлороводородом, диоксидом хлора и озоном является колонка с графитированной сажей.

Применение реакционной газовой хроматографии позволило решить проблему определения очень низких концентраций оксидов азота в атмосфере. Конвертирование диоксида азота в нитробензол дает возможность довести чувствительность определения этого вещества до 10⁻¹² г [15]. Очень высокая чувствительность ЭЗД по отношению к оксидам азота может быть еще больше при повышении температуры камеры детектора до 300 °C.

Для определения диоксида азота в промышленных выбросах воздух со скоростью 40 л/ч пропускают через поглотитель с 5 мл анилина. Около 1 мкл образовавшегося в результате реакции диазоаминобензола хроматографируют на колонке (5 м × 4 мм) с 5% апиэзона L на силанизированном хромосорбе W с применением ПИД. Не менее 10⁻⁵% оксида азота можно обнаружить в воздухе с помощью ЭЗД с ⁶³Ni в качестве источника радиоактивности после превращения NO в *n*-хлорбромбензол [268]. Этим же авторам удалось в аналогичных условиях разделить 10⁻⁶% NO и NO₂ в отработавших газах автомобиля после их взаимодействия с хлоропроизводными анилина и отделения сопутствующих примесей на колонке с 10% OV-17 на шималите с применением ЭЗД. Не менее 0,01 нг NO можно определить в атмосферном воздухе с помощью этого же детектора, если предварительно отделить оксид азота от CO₂, CO, O₂, H₂O, CH₄ и легких углеводородов на колонке с углем СКТ, импрегнированным сульфатом никеля.

Методом газовой хроматографии идентифицировали оксиды азота вместе с другими примесями (N₂, N₂O, NH₃, HCN, H₂, CH₄, CO, CO₂ и H₂O) в продуктах горения и в атмосфере [269]. Пары синильной кислоты наряду с фосгеном являются наиболее опасными компонентами, попадающими в воздух при сгорании азотсодержащих полимерных материалов. Для экспрессного определения HCN в зоне пожара (горение пенополиуретана, карбамидных смол и т. д.) применяют ТИД, который фиксирует микропримеси HCN в интервале 5·10⁻⁴—4·10⁻¹%. С помощью ПИД можно обнаружить до 10⁻⁵% HCN в отработавших газах

после концентрирования пробы в охлаждаемой сухим льдом ловушке с порапаком Q. Хроматографирование такой пробы осуществляют в колонке длиной 2—3 м с порапаком Q при программировании температуры от 30 до 200 °C, причем в этих условиях пик HCN появляется между пиками этана и пропилена [60].

Хорошего разделения микропримесей аммиака, оксидов азота, а также нитрилов и нитропарафинов можно добиться на колонке с высокополярным полимерным сорбентом с нитрильными функциональными группами типа хромосорб 104 [270], аналогом которого является отечественный пористый сополимер акрилонитрила и *n*-дивинилбензола, названный полисорбонитрилом. При определении в воздухе рядом с установкой по заправке ракет топливом чрезвычайно неустойчивого и реакционноспособного гидразина и его производных пробу воздуха, содержащую N_2H_4 и 1,1-диметилгидразин, пропускают через трубку с силикагелем, пропитанным серной кислотой [271]. Сконцентрированные примеси десорбируют водой и к полученному раствору добавляют раствор фурфурола в ацетате натрия. Образовавшиеся при этом продукты реакции экстрагируют этилацетатом и экстракт анализируют на газовом хроматографе с ПИД.

Соединения серы и фосфора

Газовая хроматография является основным методом определения в воздухе низких концентраций диоксида серы, являющегося одним из главных загрязнителей атмосферы, а также других неорганических (H_2S , COS, CS_2) и органических (сульфиды, меркаптаны, тиофены и т. д.) соединений серы.

Из всех твердых сорбентов (уголь, порапаки, молекулярные сита, пористые стекла, газохроматографические насадки и оксиды металлов) для улавливания из воздуха микропримесей диоксида серы лучшими оказались молекулярные сита 5A, эффективность поглощения SO_2 на которых достигает 94%. Цеолиты гораздо эффективнее пористых полимерных сорбентов при концентрировании SO_2 и H_2S ; объем до проскока для них составляет 22—25 л. Цеолиты улавливают из воздуха эти соединения на 75—87%, а отобранная проба при —2 °C хранится без изменения в течение двух недель (диоксид серы) или два дня (сероводород). Сероуглерод хорошо улавливается из воздуха углем, а охлажденная до —78 °C ловушка с силикагелем после пропускания потока анализируемого воздуха через колонку с $CaSO_4$ для осушки пробы количественно поглощает микроколичества H_2S , SO_2 , сульфидов, дисульфидов и меркаптанов. Для количественной десорбции последних необходимо нагреть ловушку до 125 °C при 0,03 кПа.

Около $10^{-7}\%$ диоксида серы определяют в атмосфере с помощью ПФД после отделения сероводорода и летучих сероорганических соединений пропусканьем пробы через фильтр из твер-

дого NaHCO_3 . Пламенно-фотометрический детектор, который является лучшим детектором для обнаружения очень низких концентраций соединений серы [11], применяют и при газохроматографическом анализе смесей неорганических (SO_2 , H_2S , COS) и органических серосодержащих токсичных примесей [15]. При этом H_2S и SO_2 разделяют на колонке с силикагелем, а органические соединения серы — на колонке с полифениловым эфиром на тефлоне. Чувствительность прямого определения диоксида серы в воздухе с помощью ЭЗД составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$ после отделения SO_2 от CS_2 и H_2S на колонке ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$) с полисорбом-1 при 120°C . С еще большей чувствительностью ($0,03 \text{ мг/м}^3$) этот детектор фиксирует микропримеси паров сероуглерода. Для селективного определения CS_2 методом парофазного анализа в присутствии других неорганических соединений серы используют концентрирование этого токсичного вещества на короткой колонке с хромосорбом W, обработанным азидом натрия и гексаметилфосфортриамидом, и применяют ПФД. Микропримеси низкомолекулярных соединений серы можно обнаружить в воздухе с помощью селективного детектора, работающего по принципу эмиссионной спектроскопии (эмиссионная линия серы $182,04 \text{ нм}$). Определение проводят на тефлоновой колонке с хромосилом 310 при 60°C . Определяемый минимум для серооксида углерода, сероводорода и диоксида серы составляет $10^{-8}\%$ [272].

Хорошим методом определения в воздухе микропримесей сероводорода является предварительное концентрирование этого газа в ловушке длиной 16 см с силихромом С-80 (предварительно промытым HCl и H_2O и прокаленным 4 ч при 400°C), охлажденной до -78°C [273]. Применение хроматографа со стеклянными колонками и ПФД позволяет определить сероводород в концентрации $10^{-8}\%$ с погрешностью $\pm 26\%$. Такого же результата удалось добиться и после концентрирования микропримесей H_2S в ловушке, охлажденной жидким аргонem, и отделения сопутствующих примесей на колонке с хромосилом 310 [55].

Для разделения сложных смесей сернистых соединений, содержащих неорганические газы (SO_2 , H_2S , COS , CS_2) и примеси органических веществ (12 меркаптанов, 5 сульфидов, диметилдисульфид и диметилсульфоксид), лучшего эффекта удалось достичь с помощью криогенной газовой хроматографии [56, 274]. Пробу воздуха пропускали через охлаждаемую жидким кислородом U-образную ловушку со стеклянными гранулами. После десорбции сконцентрированные примеси хроматографировали на капиллярной колонке длиной 30 м с SE-30 при программировании температуры от -70 до $+100^\circ\text{C}$, применяя ПФД [56]. Этим же приемом можно разделить смесь диоксида серы с другими реакционноспособными и низкокипящими газами (N_2 , O_2 , N_2O , NO , CO , CO_2 , пары воды) на одной колонке длиной 4 м с порпаком QS при программированном повыше-

нии температуры от -50 до 0°C и далее от 0 до 220°C с более высокой скоростью.

Газовая хроматография является одним из лучших методов определения в воздухе микроконцентраций фосфина, который можно анализировать прямым методом с помощью термоионного детектора. Пробу воздуха отбирают в мешок из полиэфирной пленки, вводят в хроматограф с помощью шприца; PH_3 отделяется от сопутствующих примесей на колонке ($3,5 \text{ м} \times 4 \text{ мм}$) с 30% сквалана на хромосорбе Р при 50°C и детектируется ТИД на уровне $3 \cdot 10^{-9}\%$ [275]. Еще большей чувствительности определения PH_3 можно добиться после концентрирования микропримесей этого токсичного газа в трубке ($20 \text{ см} \times 3 \text{ мм}$) с хромосорбом 102 при комнатной температуре. При скорости отбора $30-70$ мл/мин погрешность пробоотбора составляет 1—2% для $0,1-1,0$ нг PH_3 . Далее — термодесорбция и газохроматографический анализ на никелевой колонке ($2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$) с хромосорбом 102 при 60°C и ТИД [276]. Оригинальный метод реакционно-хроматографического определения PH_3 разработан в США [128]. Для улавливания из воздуха микроконцентраций фосфина используют силикагель, импрегнированный нитратом серебра, фосфин выделяется из концентратора при его нагревании за счет разложения смешанной соли, образующейся при поглощении PH_3 :



Этот метод обладает очень высокой специфичностью для фосфина.

Металлы и их соединения

Газовая хроматография пока не составила серьезной конкуренции спектральным методам анализа при определении в воздухе аэрозолей металлов [15, 243], однако наряду с атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным анализом ее успешно используют при определении в воздухе ультрамикроконцентраций некоторых особо токсичных металлов и металлоорганических соединений [243].

Очень токсичный аэрозоль металлического бериллия, присутствующий в воздухе в концентрации 10^{-4} мкг/м³, улавливают фильтром из стекловолокна, который затем обрабатывают хлорной или серной кислотой. После экстракции бериллия в виде $\text{Be}(\text{TFA})_2$ он может быть определен количественно на уровне 10^{-12} г в присутствии значительных количеств других металлов [277].

Газовую хроматографию используют для определения в воздухе и других объектах окружающей среды токсичной ртути и ее соединений [278]. Пробу воздуха, содержащего следы ртути, селена, мышьяка и их соединений, пропускают для обогащения через ловушку с активным углем, гопкалитом, серебра-

ной ватой и различными растворителями. Сконцентрированные микропримеси анализируют методом ГЖХ или атомно-абсорбционного анализа. Ловушка с серебряной ватой, которая более эффективна, чем серебряная проволока, фольга или металлическая сетка, позволяет улавливать из воздуха пары ртути в интервале концентраций 15 нг/м^3 — 10 мг/м^3 со скоростью 100 мл/мин . Эффективность такой ловушки около 3—4 мкг Hg на 1 г Ag. Пары ртути извлекают из ловушки термодесорбцией при 400°C в течение 30 с, после чего ловушка очищается для повторного использования нагреванием до 800°C в течение 2 ч. Ловушка с углем поглощает ртуть и ее соединения на 97—99% при скорости аспирирования воздуха 200—1000 мл/мин, и проба может храниться не менее 120 дней до анализа без изменения. При скорости 200 мл/мин ртуть эффективно улавливают в концентрации 6—180 нг/л. Однако активный уголь гораздо менее устойчив в работе, чем серебряное волокно.

При улавливании из воздуха различных соединений ртути хорошо зарекомендовала себя серия коллекторов: фильтр из стекловолокна улавливает твердые частицы; первая ловушка с 3% Se-30 на обработанной парами HCl хромосорбе удаляет из воздуха хлориды ртути; вторая ловушка с хромосорбом W, обработанным водным раствором NaOH, удаляет соли метилртути(II); третья ловушка, содержащая посеребренные стеклянные шарики, поглощает пары ртути; в четвертой ловушке концентрируется диметилртуть на покрытых золотом и платиной стеклянных шариках.

Особенно успешно применяют газовую хроматографию для обнаружения и количественного определения в воздухе микроконцентраций металлорганических соединений [15, 243]. Алкильные соединения свинца улавливают из воздуха в охлажденную сухим льдом или жидким азотом ловушку со стеклянными шариками или с 3% OV-101 на хромосорбе W. Эффективность улавливания соединений свинца составляет 94—100%. Сконцентрированные примеси вытесняют в хроматограф при нагревании ловушки на водяной бане и анализируют на стеклянной колонке с силиконовой НЖФ и атомно-абсорбционным спектрофотометром в качестве детектора. Для этих же целей используют иногда и ловушку с порапаком Q, которая обеспечивает количественное извлечение соединений свинца из пробы объемом 1 л. Объем до проскока более, чем 10 л, а проба может храниться по крайней мере 5 дней до анализа при комнатной температуре [20].

Оловоорганические соединения концентрируют из воздуха при комнатной температуре в ловушке с порапаками N или QS или хромосорбом 102 [279]. После извлечения этих примесей из ловушки смесью хлороводородной кислоты и эфира и превращения их в соответствующие метилпроизводные реакцией с MgClCH_3 органические соединения олова можно детектировать на уровне $0,1 \text{ мг/м}^3$ с помощью ПФД. Методом реакцион-

ной газовой хроматографии удалось определить в воздухе $10^{-4}\%$ очень токсичного тетракарбонила никеля. Важная задача определения в атмосфере тетраалкильных соединений свинца может быть решена с помощью комбинации ГЖХ с беспламенным атомно-абсорбционным детектором [280]. Воздух со скоростью 6 л/ч в течение 1 ч пропускают через мембранный фильтр, а затем в охлаждаемую до -130°C ловушку. Сконцентрированные примеси десорбируют при 60°C в газохроматографическую колонку, откуда они попадают в графитовую печь атомно-абсорбционного детектора. Предел обнаружения тетраметил- и тетраэтилсвинца составляет $0,2 \text{ нг/м}^3$. Аналогичным образом после улавливания в охлаждаемую ловушку со стеклянными шариками определяют микропримеси алкилселенидов [281].

Низкокипящие углеводороды

Для эффективного улавливания из воздуха метана (см. гл. II) применяют концентратор с порпаком N [20], а для анализа этого газа — колонку ($1,5 \times 3 \text{ мм}$) с порпаком Q при 65°C . Активный уголь малоприспособлен для концентрирования легких углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_5$, а силикагель применяют для этой цели лишь при сильном охлаждении ловушки. Активный оксид алюминия используют для концентрирования из воздуха примесей этана и этилена. Охлажденный сухим льдом силикагель хорошо улавливает ацетилен, а карбопак А (графитированная сажа) при температуре жидкого азота на 95—100% извлекает из воздуха углеводороды $\text{C}_2\text{—C}_4$ низких концентраций [20]. Гораздо менее глубокое охлаждение от -20 до -120°C требуется для улавливания углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_5$ в концентраторе со смесью сферосила и карбосива В [282].

Микропримеси низкокипящих углеводородов вытесняют из ловушки током газа-носителя при $150\text{—}250^\circ\text{C}$ и хроматографируют при комнатной температуре на различных насадках, чаще всего на пористых полимерных сорбентах [242] или силикагеле [282]. Для анализа и разделения микропримесей углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_5$ используют порпак Q [283], порпак QS [242] или хромосорбы 102 и 104 и молекулярные сита 13X [242]. Из хроматографических насадок чаще других применяют высокополярные НЖФ типа β, β' -гидроксидипропионитрила [284] или 1,2,3-трис(цианэтоксипропана на диатомите или оксиде алюминия [242]. С помощью ПИД можно обнаружить очень низкие концентрации низкомолекулярных углеводородов — до $0,002 \text{ мг/м}^3$ [283].

Ароматические углеводороды

При анализе углеводородов очень важно отделить микропримеси токсичных ароматических углеводородов (бензол, стиролы и другие алкилбензолы) от гораздо менее токсичных али-

фатических углеводов, ПДК которых для воздуха рабочей зоны на 1—2 порядка выше, чем для первых. Можно использовать простой прием из средств реакционно-сорбционных методов, а именно: при аспирировании пробы предварительно пропустить ее через форколону с цеолитом 5А [34]. Эта операция позволяет удалить из пробы все углеводороды нормального строения C_3 — C_{20} (парафины, олефины, ацетилены и диацетилены) и значительно облегчить последующую газохроматографическую идентификацию сконцентрированных в ловушке примесей ароматических углеводов [15, 34]. Подобного эффекта можно добиться и при хроматографировании смесей углеводов на колонке с суперполярной НЖФ, а совместное использование двух описанных приемов позволяет добиться очень высокой степени селективности определения ароматических углеводов.

В качестве ловушки-концентратора примесей ароматических углеводов C_6 — C_{10} чаще всего применяют концентратор с активным углем, эффективно поглощающим эти соединения при обычной температуре, а десорбцию сконцентрированных примесей осуществляют сероуглеродом или органическими растворителями (см. гл. II) [285]. Аликвотную часть экстракта анализируют на хроматографе с ПИД и колонкой с полярной НЖФ (например, типа цианэтиловых эфиров для низкокипящих ароматических углеводов или типа FFAP и дексила 300 для высококипящих) [242]. На большинстве этих насадок ароматические углеводороды хорошо отделяются от неполярных нафтен, парафинов и олефинов. Так, на колонке (2 м×3 мм) с 30% N,N-бис(2-цианоэтил)формамида на хромосорбе W при 100 °С ароматические углеводороды C_6 — C_{11} практически полностью отделяются от углеводов других классов, причем бензол элюируется лишь после выхода из колонки парафинов C_{10} — C_{11} , а иногда и C_{13} [286]. Это позволяет надежно идентифицировать хорошо разделяющиеся на такой полярной фазе алкилбензолы по эталонным веществам, характеристикам удерживания [246] и порядку элюирования ароматических углеводов на подобных НЖФ [286]. Этим методом, в частности, определяли токсичные алкилбензолы, метанол и изобутанол в смеси с неполярными углеводородами бензина при исследовании продуктов испарения бензинометанольного топлива в кабинах автомобилей [189], а также очень низкие концентрации ароматических углеводов в атмосфере [287].

При необходимости подробной идентификации примесей углеводов различных классов C_1 — C_{12} , например, при исследовании летучих соединений каучуков, бензинов и различных растворителей на основе углеводов токсичные примеси улавливаются на активный уголь или силикагель, десорбируются органическим растворителем и хроматографируются на капиллярной колонке со скваланом при 100 °С. Идентифика-

цию осуществляют по индексам удерживания с применением реакционной газовой хроматографии (методика вычитания) для определения класса углеводородов [104, 148].

Для определения в воздухе алифатических углеводородов с большой молекулярной массой ($C_9—C_{17}$) воздух аспирируют через трубку с тенаксом, десорбируют сконцентрированные примеси при $250^\circ C$ и улавливают их в охлажденной до $-100^\circ C$ начальной части капиллярной колонки с полифениловым эфиром и дексилом 300. Хроматографическое разделение примесей углеводородов осуществляют при программном нагреве капилляра от 50 до $200^\circ C$ [288]. Для идентификации применяют ГХМС-анализ (см. гл. V) или его сочетание с хроматографическими приемами идентификации примесей, например, с помощью индексов удерживания углеводородов. Состав сложных смесей углеводородов, загрязняющих воздух городских и промышленных регионов, а также воздух жилых помещений, общественных и промышленных зданий, содержащих помимо углеводородов различного строения кислородорганические соединения и хлоруглеводороды, определяют наиболее успешно методом хромато-масс-спектрометрии [226]. Чувствительность метода по углеводородам составляет около 1 мкг/м^3 .

Полиароматические соединения

Аналитической химии полиароматических соединений (ПАС), многие из которых относятся к канцерогенным веществам, посвящены фундаментальный обзор [289] и монография [290]. Из многочисленных методов анализа примесей, применяемых для определения в воздухе полиароматических соединений (ПАС), — жидкостная, тонкослойная и бумажная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография высокого давления, газовая хроматография, масс-спектрометрия, УФ-спектрофотометрия, люминесценция, ИК-спектроскопия и ЯМР-спектроскопия — важное место занимает газовая хроматография. Сочетание ГХ с ТСХ или ГХ с ЖХ является одним из основных и наиболее эффективных способов определения ПАС и ПАУ, а детальное исследование последних соединений возможно лишь после эффективного разделения сложных смесей ПАС (200—300 компонентов) на стеклянных или кварцевых капиллярных колонках.

Трудности ГХ-анализа ПАС, и в частности ПАУ, связаны главным образом с высокой температурой их кипения. Для подобных анализов требуются колонки с термостабильными НЖФ, поскольку температуры кипения ПАС колеблются от 218 (температура кипения нафталина) до $525^\circ C$ (температура кипения коронена). С этой точки зрения труднолетучие ПАС лучше анализировать методом жидкостной хроматографии, но с ее помощью пока еще не удалось достичь такой высокой эффективности разделения ПАС, как с помощью газовой хро-

матографии на стеклянных капиллярных колонках. Использование таких колонок играет важную роль в аналитической химии ПАС, поскольку многие из этих соединений элюируются из капилляра при температуре значительно более низкой, чем их температура кипения [290].

Попадающие в воздух из промышленных источников ПАС не существуют в атмосфере как чистые вещества, а адсорбируются на твердых частицах (пыль, сажа, зола и т. д.) со средним диаметром менее 10 мкм. Для частиц размером менее 5 мкм применяют фильтры из ультратонкого стекловолокна (задерживают частицы крупнее 0,05 мкм с эффективностью около 100%) или из полимеров, например из перхлорвинилового волокна [180]. Сорбированные на фильтре ПАС извлекают бензолом 8—16 ч в аппарате Сокслета [280, 281], метанолом, циклогексаном [292] или метилхлоридом [289]. Время экстракции можно существенно сократить при использовании вибрации [180]. Для анализа больших объемов воздуха применяют двухступенчатый пробоотборник, состоящий из фильтра и пенополиуретанового блока [293].

Полученный экстракт сначала разделяют на отдельные фракции (ПАУ, алифатические углеводороды, органические соединения с функциональными группами и т. д.) методом ЖХ или ТСХ, а затем уже анализируют методом газовой хроматографии. Экстракт, содержащий ПАУ и другие высококипящие органические соединения (азот-, кислород-, сероорганические соединения), хроматографируют для выделения фракции ПАУ на колонке (10 см×1 см) с силикагелем и метилхлоридом в качестве элюента. Полученный элюат выпаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в метилхлориде и снова хроматографируют на колонке (10 см×1 см) оксидом алюминия с тем же элюентом [291]. Предварительное выделение фракции ПАУ можно осуществить и с помощью ТСХ. Полученный этими способами (ЖХ и ТСХ) элюат выпаривают досуха, растворяют в циклогексане и хроматографируют на капиллярной колонке с силиконовой НЖФ при программировании температуры от 50 до 300 °С [291] с применением ПИД [291] или ЭЗД [294].

Хроматографическое разделение ПАС. Поскольку смеси полиароматических соединений имеют большое число изомеров, для идентификации и количественного анализа этих веществ требуется соответствующее хроматографическое разделение компонентов этих смесей. Этого можно добиться увеличением эффективности колонки или выбором селективной НЖФ. Обычно в аналитической практике применяют оба способа. Однако с учетом высокой температуры элюирования примесей ПАС из хроматографической колонки селективность НЖФ часто несовместима с той температурой, которая практически нужна для анализа. Поэтому на практике принимают компромиссное решение: выбирая условия хроматографирования ПАС, одно-

временно учитывают разрешение колонки, термостабильность НЖФ, условия детектирования и т. д. В табл. IV.6 приведены НЖФ, применяемые для анализа ПАС.

Для разделения микропримесей ПАУ пригодны нанесенные на твердый носитель хлориды лития, цезия и кальция, температурный интервал использования которых лежит в области 200—500 °С [289]. Оптимальные условия хроматографического разделения ПАУ зависят от количества соли, типа твердого носителя, температуры прокаливания соли и др. Наилучшие результаты были получены на хлоридах лития и рубидия. Менее симметричные соединения (флуорантен, бензо[а]антрацен, бенз[к]флуорантен) удерживаются более сильно, чем их более симметричные изомеры (пирен, хризен или перилен). Однако эти НЖФ не нашли применения в практической аналитической химии микропримесей ПАУ и ПАС.

Для разделения микропримесей ПАУ более эффективными оказались колонки с графитированной сажей [295], особенно капиллярные колонки, внутренние стенки которых покрыты этим адсорбентом. Однако применение таких колонок лимитирует высокая температура элюирования ПАУ. Например, для элюирования дибенз[а, к]антрацена из колонки длиной 8,5 м требуется температура 585 °С. Этот эффект можно значительно уменьшить модифицированием графитированной сажи расплавленным полиэтиленом или полифениловым эфиром. Микронабивные колонки с такой насадкой могут быть получены с эффективностью 30 000 т. т. [289].

Авторы работы [295] утверждают, что короткая набивная колонка (2 м×1 мм) или (0,9 м×0,4 мм) с графитированной сажей лучше разделяют изомеры ПАУ, чем обычная капил-

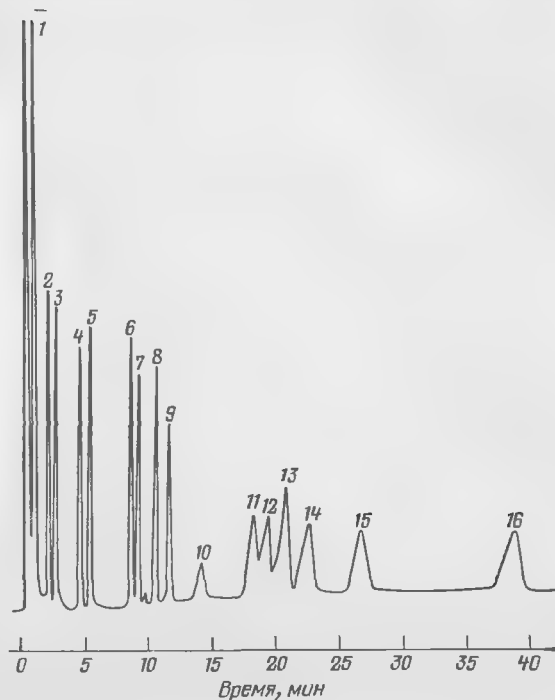
Таблица IV.6. Жидкие стационарные фазы для анализа ПАС [290]

Стационарная фаза	Верхний температурный предел, °С*
Метилсиликоновая жидкость OV-101 или SP-2100	320
Метилсиликоновая смола SE-30 или OV-1	350
Метилфенилсиликоновая жидкость	
SE-52 (5% фенилзамещенных)	320
SE-54 (1% винил- и 5% фенилзамещенных)	320
Метилфенилсиликоновая жидкость	
OV-3 (10% фенилзамещенных)	290
OV-17 (50% фенилзамещенных), SP-2250 (50% фенилзамещенных)	300
Карборансиликоновый полимер дексил 300 (метилзамещенный), дексил 400 (метилфенилзамещенный)	400
Полифениловый эфир (полисив)	250
Полиметафеноксиден (поли-МФЕ)	350
Полифениловый эфир сульфои (поли-С-179)	400

* Примерное значение; истинное значение зависит от технологии подготовки колонки, модификации твердого носителя, чистоты газа-носителя и других факторов.

Рис. IV.9. Хроматограмма примесей ПАУ различной молекулярной массы, полученная на насадочной колонке с жидкокристаллической НЖФ при программировании температуры от 185 до 265 °С [297]:

1 — флуорен; 2 — фенантрен; 3 — антрацен; 4 — флуорантен; 5 — пирен; 6 — бенз[*а*]флуорантен; 7 — трифенилен; 8 — бенз[*а*]антрацен; 9 — хризен; 10 — нафтацен; 11 — бенз[*к*]флуорантен; 12 — бенз[*е*]пирен; 13 — перилен; 14 — бенз[*а*]перилен; 15 — бенз[*ghi*]перилен; 16 — дибенз[*ah*]антрацен.



лярная колонка длиной 100 м с апиезоном L при программировании температуры. Достоверное определение бенз[*а*]пирена в присутствии сотен других ПАУ можно

осуществить следующим образом [296]. Проба, содержащая ПАУ, растворяется в бензоле или метиленхлориде. Полученный раствор экстрагируют диметилсульфоксидом, пропускают экстракт через колонку с флорисилом и элюент очищают с помощью ацетилцеллюлозы. Подготовленный таким образом раствор ПАУ анализируют методом газовой хроматографии на колонке с жидкокристаллической НЖФ либо методом жидкостной хроматографии с УФ- или флуоресцентным детектором.

Очень высокой селективностью по отношению к ПАУ обладают жидкокристаллические НЖФ, позволяющие разделять даже пары таких геометрических изомеров, как бенз[*е*]пирен и бенз[*а*]пирен [297]. Хроматограмма смеси шестнадцати ПАУ на колонке с NN'-бис(*n*-метоксибензилиден)- α, α' -ди-*n*-толуидином (рис. IV.9) демонстрирует возможности этого варианта хроматографического разделения ПАУ. Подобные колонки позволяют анализировать при относительно невысокой температуре (около 290—300 °С) ПАУ с высокой молекулярной массой (вплоть до соединений C₂₄). Тем не менее одной лишь высокой эффективности жидкокристаллических НЖФ недостаточно для разделения многочисленных изомеров ПАУ и ПАС. Несомненно, однако, что применение КК с этими НЖФ перспективно для решения задачи хроматографического разделения сложных и многокомпонентных смесей ПАУ, присутствующих в воздухе вместе с другими органическими соединениями [15].

Серьезным недостатком этих селективных и ПАУ стационарных фаз является недостаточно высокая их стабильность при длительном нагревании колонки.

Вследствие сложности композиций загрязнений воздуха, содержащих ПАС, основным методом их исследования стала капиллярная газовая хроматография. Очень высокая степень разрешения изомеров, многие из которых сильно различаются по токсикологическим свойствам, а также возможность комбинации КК с хромато-масс-спектральным анализом позволяют надежно идентифицировать содержащиеся в воздухе ПАС и создают предпосылки для регулярного контроля за содержанием в атмосфере и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий этих чрезвычайно опасных для здоровья человека полиядерных ароматических соединений.

Применение капиллярной хроматографии позволяет также решить проблему термической устойчивости молекул ПАС, имеющих большую молекулярную массу, поскольку для их элюирования из КК требуется значительно более низкая температура, чем в случае набивных хроматографических колонок. Например, для элюирования из набивной колонки коронена необходима температура около 300 °С, в то время как из КК это соединение выходит при температуре 240 °С.

Первые работы по капиллярной газовой хроматографии на стеклянных капиллярах, позволившие детально исследовать нефтяные фракции, появились уже в 1960 г., однако понадобилось почти два десятилетия, чтобы СКК-техника достигла современного уровня и стала одним из самых эффективных способов разделения сложнейших смесей различных органических соединений [15]. Эффективность разделения ПАУ на СКК такова, что для этой цели не требуется колонок длиной более 10—25 м и внутренним диаметром 0,2—0,3 мм. Потери в разрешающей способности при переходе от колонки длиной 30 м к колонке длиной 15 м незначительны. Относительно короткие КК, не превышающие по длине 15 м — это компромиссное решение для достижения оптимальных эффективности и времени элюирования из КК полиароматических соединений высокой молекулярной массы. Основой успеха аналитической процедуры разделения и анализа ПАУ является большое число теоретических тарелок на единицу длины колонки. Для разделения ПАУ типичной является колонка такого класса, которая имеет 3000 т. т. на 1 м длины КК. Такие аналитические системы дают возможность проводить подробный и достоверный качественный анализ сложных смесей ПАУ и ПАС.

Техника ввода пробы ПАС. Одним из главных недостатков КК является необходимость детектирования очень малого количества анализируемого вещества, так как техника хроматографирования пробы на КК в конечном итоге сводится к работе лишь с 1% исходной пробы исследуемых веществ. Многочисленные методы увеличения размера пробы (запатентован-

ные в разных странах), позволяющие несколько повысить ее содержание на конечной стадии хроматографического анализа, радикального решения пока не дали.

Наилучшим способом повышения концентрации примесей ПАУ в анализируемой пробе является, пожалуй, предварительное концентрирование ПАУ в хроматографической системе. После извлечения пробы ПАУ из фильтра исследователь обычно имеет дело не менее чем с 50 мкл раствора пробы, из которых лишь около 5 мкл можно ввести в КК. Таким образом, используется лишь небольшая часть исследуемого вещества (с учетом дальнейшего уменьшения пробы в результате разделения потоков) даже в том случае, если чувствительность детектирования мала. Это ограничение в анализе примесей ПАУ можно преодолеть, используя прием предварительного концентрирования в короткой стеклянной форколонке, помещенной в виде вкладыша в испаритель хроматографа [290]. Этот вкладыш заполняют небольшим количеством дезактивированного носителя, например пористыми полимерами типа тенакса или ХАД, пенополиуретана или колоночной насадки с химически связанной НЖФ. Разбавленную пробу вводят в форколонку и удаляют летучий растворитель. После ввода пробы форколонку помещают внутрь нагретого испарителя хроматографа, и пробу собирают в начальной части хроматографической колонки, которую охлаждают до достаточно низкой температуры. После количественного улавливания пробы температуру колонки повышают до температуры обычного анализа. Если использовать летучие растворители, эта техника является количественной для ПАУ с тремя бензольными кольцами и более.

Идентификация ПАС. Изучение зависимости хроматографических характеристик удерживания ПАС от структуры этих токсичных соединений позволило показать для ПАС наличие логарифмической зависимости $\lg V_R - nC$ и других подобных соотношений, характерных для углеводов и других органических соединений. Особенно ценной является комбинация ГХМС-анализа пробы с данными удерживания примесей ПАС, в результате чего получают наиболее достоверные результаты идентификации (см. гл. V). Хорошие результаты по идентификации входящих в состав ПАС гетероатомов и функциональных групп дает использование селективных детекторов (ЭЗД, ПФД, ПИД и др.).

Дифференциация (распознавание, различение, выявление и т. д.) изомеров ПАУ, имеющих различные токсикологические свойства, крайне важна, и капиллярная газовая хроматография, по-видимому, идеальный метод для этой цели. Удерживание молекул ПАУ разного строения различно. И хотя подобные различия часто незначительны, тенденции к более длительному удерживанию примесей ПАУ прослеживаются для более «растянутых» молекул с тем же числом бензольных колец и той же молекулярной массой, что и изомеры с меньшим временем

удерживания. Так, фенантрен элюируется раньше антрацена, бенз[*j*]флуорантен — перед бенз[*k*]флуорантеном, а изомеры с молекулярной массой 252 выходят из хроматографической колонки в следующем порядке: бенз[*e*]пирен, бенз[*a*]пирен, перилен. Гидрированные ПАУ обычно элюируются перед основными соединениями.

До недавнего времени было мало хроматографических данных об изомерах ПАУ из-за недостатка эталонных соединений. Однако так как разрешение на набивных колонках является неадекватным, полученные ранее данные об удерживании ПАУ используют редко, а основным направлением в исследовании хроматографических характеристик удерживания ПАУ является капиллярная хроматография. Поскольку алкильные изомеры ПАУ включают производные с различной длиной углеродной цепи, очень важным для установления положения алкильных групп в молекуле, числа заместителей и т. д. является хорошее хроматографическое разделение примесей. Большая часть современных спектральных методов исследования вещества не дает возможности обнаруживать такие тонкие различия между молекулами ПАУ, которые находят с помощью газовой хроматографии. Исключением является лишь метод ядерного магнитного резонанса, с применением которого, однако, связаны существенные ограничения в размере пробы.

В то же время небольшие различия в строении молекул ПАУ, такие, например, как разница в положении алкильных групп, являются причиной различного поведения исследуемых ПАУ в капиллярной колонке. Это служит основанием для надежной хроматографической идентификации ПАУ и ПАС, причем в случае ПАС, учитывая наличие гетероатомов в молекулах этих соединений, следует использовать и хроматографирование пробы с селективными детекторами (ПФД, ТИД, ФИД и др.). Тем не менее на практике никогда не анализируют всю пробу, десорбированную из пробоотборного фильтра для улавливания твердых частиц, содержащих в адсорбированном состоянии ПАУ, ПАС и другие органические соединения. Несмотря на очень большие возможности хроматографического метода с использованием СКК, анализ всей пробы был бы слишком большой нагрузкой для СКК (количество каждого компонента не должно быть более 10^{-7} г), предназначенной для разделения нескольких сотен индивидуальных ПАС. Поэтому, как правило, перед газохроматографическим анализом проводят фракционирование пробы методом ЖХ или ТСХ для выделения более узкой фракции ПАС или ПАУ, которая интересует химиков и гигиенистов в первую очередь. Некоторые из способов такого предварительного фракционирования пробы, содержащей ПАУ, описаны в работах [292, 298].

Для идентификации ПАУ можно использовать индексы удерживания Ковача, но более надежные данные получены с применением новой системы индексов удерживания для ПАУ,

Таблица IV.7. Индексы удерживания ПАС [299]

Порядок элюирования	Соединение	Индекс уде- рживаия	Порядок элюирования	Соединение	Индекс уде- рживаия
1	1,2-Дигидронафталин	197,01	51	1-Метилаценафтилен	265,24
2	1,4-Дигидронафталин	197,01	52	2,3,5-Триметилнафталин	265,90
3	Тетралин	197,04	53	Дибензо-1,4-диоксин	267,27
4	Нафталин	200,00	54	Флуорен	268,17
5	Бенз[b]тиофен	201,47	55	транс-1,2,3,4,4а,9а-Гексагидродибензтиофен	269,67
6	Индолин	204,74	56	цис-1,2,3,4,4а,9а-Гексагидродибензтиофен	271,39
7	Индол	205,26	57	3,3'-Диметилбифенил	271,87
8	Хинолин	209,70	58	9-Метилфлуорен	272,38
9	Изохиолин	215,61	59	2,3,5-Триметилиндо	272,57
10	2-Метилнафталин	218,14	60	4,4'-Диметилбифенил	274,59
11	2-Метилбенз[b]тиофен	218,74	61	5Н-Инден[1,2- <i>b</i>]пиридин	279,31
12	Азулен	219,95	62	Ксаитен	280,48
13	Хиноксалин	220,37	63	9,10-Дигидроантрацен	284,89
14	3-Метилбенз[b]тиофен	221,02	64	9-Этилфлуорен	284,99
15	1-Метилнафталин	221,04	65	9,10-Дигидрофенантрен	287,09
16	8-Метилхиолин	223,02	66	1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроантрацен	287,69
17	1,2,3,4-Тетрагидрохиолин	225,97	67	2-Метилфлуорен	288,21
18	6-Метилхиолин	229,82	68	1-Метилфлуорен	289,03
19	1,2,2а,3,4,5-Гексагидро-аценафтилен	232,70	69	1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидрофенантрен	292,03
20	Бифенил	233,96	70	1,2,3,4-Тетрагидродибензтиофен	294,30
21	2-Этилнафталин	236,08	71	Флуоренон-9	294,79
22	1-Этилнафталин	236,56	72	Дибензтиофен	295,81
23	3-Метилиндо	236,66	73	1,2,3,4-Тетрагидрофенантрен	297,21
24	2-Метилиндо	237,42	74	Фенантрен	300,00
25	2,6-Диметилнафталин	237,58	75	Антрацен	301,69
26	2,7-Диметилнафталин	237,71	76	Бенз[<i>h</i>]хиолин	302,22
27	5-Этилбенз[b]тиофен	238,46	77	9,10-Дигидроакридин	304,33
28	2-Метилбифенил	238,77	78	Акридин	304,50
29	1,3-Диметилнафталин	240,25	79	1,2,3,4-Тетрагидрокарбазол	306,76
30	1,4-Нафтохинон	240,82	80	Фенаитридин	308,79
31	1,7-Диметилнафталин	240,66	81	Бенз[<i>f</i>]хиолин	309,25
32	1,6-Диметилнафталин	240,72	82	Карбазол	312,13
33	2,2'-Диметилбифеннл	241,94	83	9-Этилкарбазол	313,97
34	2,6-Диметилхиолин	242,43	84	1-Фенилнафталин	315,19
35	2,3-Диметилнафталин	243,55	85	1,2,3,10б-Тетрагидрофлуорантен	316,37
36	1,4-Диметилнафталин	243,57	86	9- <i>n</i> -Пропилфлуорен	318,01
37	1,5-Диметилнафталин	244,98	87	3-Метилфенантрен	319,46
38	Дифенилметан	244,55	88	2-Метилфенантрен	320,17
39	Аценафтилен	244,63	89	3-Метилбенз[<i>f</i>]хиолин	320,77
40	2,2'-Бипиридил	245,48	90	2-Метилантрацен	321,57
41	1,2-Диметилнафталин	246,49	91	о-Терфенил	321,99
42	1,8-Диметилнафталин	249,52	92	4Н-Циклопента[<i>def</i>]фенантрен	322,08
43	2-Этоксифенил	250,85	93	9-Метилфенантрен	323,06
44	Аценафтен	251,29			
45	4-Метилбифенил	254,71			
46	3-Метилбифенил	254,81			
47	2,3-Диметилиндо	255,48			
48	Дибензофуран	257,17			
49	2-Метил-1,4-нафтохинон	259,23			
50	2,3,6-Триметилнафталин	263,31			

Порядок элюирования	Соединение	Индекс уде- р- жения	Порядок элюирования	Соединение	Индекс уде- р- жения
94	4-Метилфенантрен	323,17	140	2,7-Диметилпирен	386,34
95	1-Метилантрацен	323,33	141	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12- Додекагидротрифенилен	386,36
96	1-Метилфенантрен	323,90			
97	2-Метилакридин	324,46	142	Бенз[a] флуоренон-11	386,41
98	9-н-Бутилфлуорен	328,99	143	1,1'-Бинафтил	388,38
99	9-Метилантрацен	328,13	144	Бенз[b] нафто[2,1-d'] тно- фен	389,26
100	4,5,9,10-Тетрагидропирен	329,69			
101	4,5-Дигидропирен	330,01	145	Бенз[ghi] флуорантеи	389,60
102	Тиантрен	330,13	146	Бенз[c] фенантрен	391,39
103	Антрацен	330,53	147	Бенз[c] акридин	392,50
104	2-Фенилнафталин	332,59	148	9-Фенилантрацен	396,38
105	9-Этилфенантрен	337,05	149	Циклопента[cd] пирен	396,54
106	2-Этилфенантрен	337,50	150	Бенз[a] антрацен	398,50
107	3,6-Диметилфенантрен	337,83	151	Бенз[a] акридин	398,74
108	2,7-Диметилфенантреи	339,23	152	Хризени	400,00
109	1,2,3,6,7,8-Гексагидропи- рен	339,38	153	Трифенилен	400,00
			154	Бенз[a] карбазол	401,81
110	6-Фенилхинолин	342,45	155	1,2'-Бинафтил	405,35
111	Флуорантен	344,01	156	Бенз[de] антрацен-7	406,54
112	9-Изопропилфенантрен	345,78	157	9-Фенилфенантрен	406,90
113	1,8-Диметилфенантрен	346,26	158	Нафтацен	408,30
114	2-Фенилидол	347,47	159	Бенз[b] карбазол	410,12
115	Инден[1,2,3-ij] изохино- лин	347,57	160	11-Метилбенз[a] антра- цен	412,72
116	9-н-Гексилфлуорен	348,54	161	2-Метилбенз[a] антра- цеи	413,78
117	9-н-Пропилфенантрен	350,30			
118	Пирен	351,22	162	1-Метилбенз[a] антра- цен	414,37
119	9,10-Диметилаантрацен	355,49			
120	Бенз[mi] фенантридин	358,53	163	1-н-Бутилпирен	414,87
121	9-Метил-10-этилфенаи- трен	359,91	164	1-Метилтрифенилен	416,32
			165	9-Метилбенз[a] антрацен	416,50
122	m-Терфенил	360,73	166	3-Метилбенз[a] антрацен	416,63
123	Бенз[k] ксантеи	361,38	167	9-Метил-10-фенилфе- нантрен	417,16
124	4H-Бенз[def] карбазол	364,22			
125	n-Терфенил	366,10	168	8-Метилбенз[a] антрацен	417,56
126	Бенз[a] флуорен	366,74	169	6-Метилбенз[a] антрацен	417,57
127	11-Метилбенз[a] флуо- рен	367,04	170	3-Метилхризен	418,10
			171	5-Метилбенз[a] антрацен	418,72
128	9,10-Диэтилфенантрен	367,97	172	2-Метилхризен	418,70
129	7-Изопропил-1-метилфе- нантрен	368,67	173	12-Метилбенз[a] антра- цен	419,39
130	Бенз[b] флуорен	369,39	174	4-Метилбенз[a] антрацен	419,67
131	4-Метилпирен	369,54	175	5-Метилхризен	419,68
132	2-Метилпирен	370,15	176	6-Метилхризен	420,61
133	4,5,6-Тригидробенз[de] антрацен	370,86	177	4-Метилхризен	420,83
			178	2,2'-Бихинолин	421,12
134	1-Метилпирен	373,55	179	1-Фенилфенантрен	421,66
135	3,5-Дифенилпиридин	373,79	180	1-Метилхризен	422,88
136	5,12-Дигидронафтацен	381,56	181	7-Метилбенз[a] антрацен	423,14
137	9,10-Диметил-3-этилфе- нантрен	381,85	182	o-Кватерфенил	423,63
			183	2,2'-Бинафтил	423,91
138	9-Фенилкарбазол	382,09	184	2-(Нафтил-2) бенз[b] тиофен	428,11
139	1-Этилпирен	385,35			

Порядок этирования	Соединение	Индекс удерживания	Порядок этирования	Соединение	Индекс удерживания
185	1,3-Диметилтрифенилен	432,32	197	1,3,6,11-Тетраметилтрифенилен	461,72
186	1,12-Диметилбенз[а]антрацен	436,82	198	3-Метилхолантрен	468,44
187	Бенз[<i>j</i>]флуорантен	440,92	199	<i>m</i> -Кватерфенил	472,81
188	Бенз[<i>b</i>]флуорантен	441,74	200	Инден[1,2,3- <i>cd</i>]пирен	481,87
189	Бенз[<i>k</i>]флуорантен	442,56	201	Пентацен	486,81
190	7,12-Диметилбенз[а]антрацен	443,38	202	<i>n</i> -Кватерфенил	488,18
191	1,6,11-Триметилтрифенилен	446,24	203	Дибенз[а]антрацен	495,01
192	Динафто[1,2- <i>b</i> ; 1',2'- <i>d</i>]фуран	450,20	204	Дибенз[а, <i>h</i>]антрацен	495,45
193	Бенз[<i>e</i>]пирен	450,73	205	Бенз[<i>b</i>]хризен	497,66
194	Дибенз[<i>c</i> , <i>k</i> , <i>l</i>]ксантен	451,57	206	Пицен	500,00
195	Бенз[а]пирен	453,44	207	Бенз[<i>ghi</i>]перилен	501,32
196	Перилен	456,22	208	Дибенз[<i>def</i> ; <i>mno</i>]хризен	503,89
			209	2,3-Дигидродибенз[<i>def</i> ; <i>mno</i>]хризен	503,91

предложенных Ли и основанных на применении в качестве стандартов таких соединений ПАУ, которые содержат лишь бензольные кольца и не имеют заместителей — нафталин, фенантрен, хризен и пицен. Эти вещества имеют, согласно новой системе индексов, такие величины удерживания — 200, 300, 400 и 500 соответственно [290]. Применяя такой подход, авторы работы [299] идентифицировали более 200 полиароматических соединений в их смеси на СКК длиной 12 м с силиконовой НЖФ при программировании температуры от 50 до 250 °С. Идентифицированные соединения и индексы удерживания ПАС приведены в табл. IV.7.

Детектирование ПАС. Чаще других детекторов при определении в воздухе микропримесей ПАУ применяют универсальный ПИД, чувствительность которого к ПАС в общем случае лишь немногим ниже 1 нг. В табл. IV.9 дана относительная чувствительность ПИД к различным ПАУ.

Как видно из табл. IV.9, чувствительность ПИД к ПАУ возрастает по мере усложнения структуры молекулы и увеличения молекулярной массы. Кроме того, при анализе ПАС применяют детекторы, селективно реагирующие на молекулы ПАС и отдельные группы этих молекул. К ним относятся детекторы ЭЗД, специфические к некоторым гетероатомам, и спектральные детекторы. Чувствительность детектора по захвату электронов составляет примерно 10^{-12} г, однако в некоторых случаях она может достигать 10^{-15} г [290]. Способность некоторых ПАУ захватывать электроны позволила Ловелоку в 1965 г. использовать ЭЗД в качестве чувствительного и селективного детектора для анализа ПАУ. В табл. IV.9 приведена

Таблица IV.9. Сигнал ПИД на некоторые ПАУ относительно флуорантена [290]

Соединение	Сигнал ПИД	Соединение	Сигнал ПИД
Бифенил	0,751	1-Метилхризен	1,334
Флуорен	0,864	6-Метилхризен	1,321
9,10-Дигидрофенантрен	0,827	Бенз[f] флуорантен	1,293
9,10-Дигидроантрацен	0,803	Бенз[k] флуорантен	1,426
Фенантрен	0,920	Бенз[b] флуорантен	1,330
Антрацен	0,880	Бенз[a] пирен	1,322
Дигидропирен	0,962	Бенз[e] пирен	1,331
Пирен	1,067	Перилен	1,332
Флуорантен	1,000	3-Метилхолаитрен	1,337
2-Метилфлуорантен	1,070	Бенз[b] хризен	1,348
3-Метилпирен	1,142	Пицен	1,354
1-Метилпирен	1,138	Бенз[ghi] перилен	1,356
Бенз[a] антрацен	1,245	Антрацен	1,350
Хризен	1,239	Коронен	1,483

сравнительная чувствительность и селективность ПИД и ЭЗД к некоторым ПАУ.

Ценную информацию при анализе ПАС могут дать детекторы, специфически реагирующие на отдельные гетероатомы или определенные функциональные группы. Это чувствительный к соединениям азота термоионный детектор, пригодный для обнаружения азотсодержащих ПАС на уровне пикограммов. Например, одновременное детектирование ПАУ и азааренов с помощью ПИД и ТИД позволяет надежно идентифицировать эти токсичные соединения в сложной смеси загрязнений воздуха. Аналогичное применение при анализе ПАС с атомами серы находит и высокочувствительный ПФД. Чувствительны и селективны к атомам серы и азота также электролитический кондуктометрический детектор. Может найти применение при анализе ПАС чувствительный к ароматическим соединениям фотоионизационный детектор [289].

Однако наиболее часто для анализа ПАУ и ПАС применяют селективные спектральные детекторы, которые способны

Таблица IV.9. Сигнал ПИД и ЭЗД к ПАУ относительно бенз[tho] флуорантена [290]

Соединения	Сигнал ПИД	Сигнал ЭЗД	Соединения	Сигнал ПИД	Сигнал ЭЗД
Антрацен	0,75	0,06	Бенз[a] антрацен	0,90	0,87
Флуорантен	0,76	0,09	Хризен	0,85	0,00
Пирен	0,84	0,40	Бенз[a] пирен	1,53	2,15
Бенз[a] флуорен	1,00	0,02	Бенз[e] пирен	0,66	0,75
3-Метилпирен	0,97	0,27	Бенз[k] флуорантен	1,01	0,67
Бенз[tho] флуорантен	1,00	1,00	Перилен	1,80	0,01

обнаруживать эти токсичные соединения в сложных смесях с другими органическими веществами даже при недостаточно полном отделении ПАУ и ПАС от сопутствующих примесей. Способность селективно реагировать на ароматические соединения в присутствии других углеводов характерна для ультрафиолетового абсорбционного детектора. Для этой цели можно использовать, например, обычный УФ-спектрофотометр с подогреваемой кюветой (проточной ячейкой), а также комбинацию капиллярной колонки с мини-ячейкой (объем 50 мкл) УФ-детектора с переменной длиной волны.

Еще более распространен применяемый для анализа ПАУ и ПАС газохроматографический флуоресцентный детектор, обладающий значительно большей чувствительностью и селективностью к полиароматическим соединениям, чем УФ-детектор [15]. С помощью газофазного флуоресцентного детектора можно легко обнаружить нанограммовые количества ПАУ, причем его чувствительность зависит от используемого газа-носителя и понижается в ряду: азот — гелий — диоксид углерода — водород. При наиболее благоприятных условиях работы детектора минимально детектируемое количество ПАС может достигать 0,028 нг, а в работе [290] сообщается о чувствительности на уровне 10^{-14} г при применении газофазного спектрофлуориметра. Такой детектор может существенно облегчить разделение изомеров ПАУ, если проводить измерения при двух различных длинах волн: максимум поглощения бенз[а]пирена — при 406 нм, тогда как для перилена эта величина составляет 440 нм. Это позволяет с помощью флуориметрического детектора выделить из этих двух изомеров наиболее токсичный — бенз[а]-пирен. В табл. IV.10 приведены максимумы флуоресценции для селективного определения ПАУ.

Высокая чувствительность и селективность флуоресцентного детектора при анализе ПАУ в различных ПАС предопределили широкое использование этого способа детектирования не только в газовой хроматографии, но и в жидкостной хроматографии высокого давления, которую широко применяют для анализа полиароматических веществ.

Таблица IV.10. Максимальная длина волны флуоресценции в газовой фазе для селективного определения ПАУ [289]

Соединение	Спектр поглощения, нм	Спектр излучения, нм
Флуорен	272(300)*	330(321)
Хризен	262(264)	386(381)
Бенз[<i>k</i>]флуорантен	298(302)	424(400)
Бенз[<i>e</i>]пирен	280(339)	394(400)
Бенз[а]пирен	290(300)	411(413)
Перилен	244(430)	433(438)

* В скобках приведены значения поглощения в растворах пентана.

Таблица IV.11. Суперкритические подвижные фазы, представляющие интерес для разделения ПАУ [290]

Подвижная фаза	Критическое давление, кПа	Критическая температура, °С	Плотность, г/мл
<i>n</i> -Пентан	3330	196,6	0,232
Дихлортетрафторэтан	3550	146,7	0,582
Изопропанол	4700	253,3	0,273
Диоксид углерода	7290	31,3	0,448
Гексафторид серы	3710	45,6	0,752

Интересные возможности разделения и анализа ПАУ открывает использование газовой хроматографии в сверхкритических средах, например, при значительном (в десятки и сотни раз) повышении давления парообразной подвижной фазы (табл. IV.11).

Известно [290], что удерживание сорбата уменьшается с ростом давления внутри хроматографической колонки согласно формуле

$$\lg K = A \frac{\bar{P}}{2,303RT} (2B_{1,2} - V_2^0)$$

где K — коэффициент емкости колонки; A — константа; $\bar{P}$ — среднее давление в колонке; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $B_{1,2}$ — второй вириальный коэффициент; V_2^0 — парциальный молярный объем сорбата в жидкой фазе.

По сравнению с молекулярным взаимодействием сорбат — подвижная фаза в жидкостной хроматографии аналогичное взаимодействие сорбата с подвижной фазой в суперкритическом состоянии имеет определенные преимущества. Согласно хроматографической теории, важнейшими параметрами, определяющими процесс хроматографического разделения, являются вязкость подвижной фазы и способность сорбата диффундировать в подвижную фазу. При использовании суперкритических условий хроматографирования вязкость уменьшается примерно в 100 раз, в то время как коэффициент диффузии сорбата (в данном случае ПАУ и ПАС) возрастает в 10—200 раз [289]. Это приводит к значительно более быстрому элюированию из хроматографической колонки высококипящих ПАС. С другой стороны, применение этого варианта хроматографического разделения позволяет осуществлять разделение ПАУ при существенно более низких температурах, чем в обычной ГЖХ. Например, при использовании в качестве суперкритической подвижной фазы изопропанола температура разделения ПАУ составляет около 245 °С вместо 460 °С, т. е. температуры, которую применяют в обычных условиях анализа ПАУ методом газовой хроматографии.

Еще более эффективного и быстрого разделения ПАУ можно достигнуть, применяя в этих условиях хроматографирова-

ние пробы на КК. При использовании в качестве подвижной фазы *n*-пентана и при давлении 3232 кПа и температуре 210 °С на КК (58 м × 0,20 мм) с фенилметилполисилоксаном хорошо разделяется сложная смесь ПАУ от антрацена до коронена [300].

В суперкритических условиях элюирование фенантрена, нафтацена и других ПАУ происходит в 100—700 раз быстрее, однако серьезным препятствием при использовании этого метода является трудность поддержания постоянного давления в разделительной колонке, которое имеет тенденцию к снижению.

Методом газовой хроматографии определяют ПАУ и ПАС в смеси с другими токсичными органическими соединениями (фенолы, крезолы, дибензтиофены, производные акридина, карбазола, антрахинона и др.) [290] в экстрактах атмосферной пыли [299], в экстрактах пыли металлургических заводов [290], в конденсатах табачного дыма и дыма наркотиков [301], в твердых частицах конденсата выхлопных газов газотурбинных и дизельных двигателей [302] и в летучей золе дымовых газовых теплоэлектростанций [303].

Кислородсодержащие органические соединения

Один из главных компонентов фотохимического смога — пероксиацетилнитрат (ПАН) является неустойчивым соединением, разлагающимся при повышенной температуре. Поэтому газохроматографическое определение микропримесей ПАН проводят при температуре не выше 40—50 °С, а для отделения ПАН от сопутствующих примесей используют короткие колонки (30—60 см) с полиэтиленгликолем 400 на хромосорбе G и ЭЗД с ⁶³Ni. При анализе пробы воздуха объемом 5 мл в этих условиях удается определить около 10⁻⁵% ПАН [304].

Для улавливания из воздуха и концентрирования примесей полярных кислородсодержащих органических соединений (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, фенолы и т. д.) применяют силикагель, оксид алюминия и некоторые пористые полимеры, реже — активный уголь (см. гл. II), а для хроматографического разделения примесей этих соединений используют полярные неподвижные фазы, например полиэтиленгликоли. Однако микропримеси полярных карбонильных соединений и кислоты необратимо сорбируются хроматографической насадкой, а чувствительность ПИД к соединениям кислорода ниже, чем к углеводородам. Поэтому часто прибегают к превращениям полярных карбонильных соединений и других кислородсодержащих веществ в более инертные производные (например, в метиловые эфиры), которые детектируются ЭЗД на уровне 0,1—1,0 нг.

Важная задача определения метанола в смеси с другими спиртами и углеводородами, характерная для анализа паров различных растворителей, связана с трудностями хроматогра-

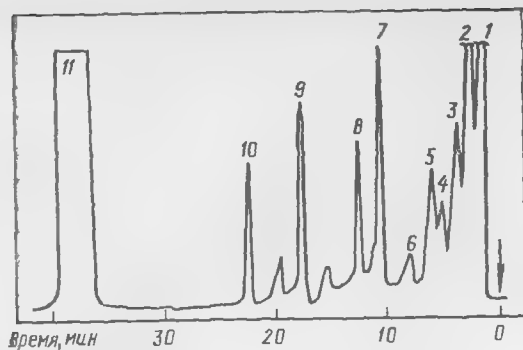


Рис. IV.10. Хроматограмма продуктов испарения бензино-метанольного топлива, полученная на стальной насадочной колонке (3 мх3 мм) с 8% 1,2,3-трис(цианэтоксипропана на хроматоне при 55 °С с ПИД. Отбор пробы на активный уголь и десорбция хлорбензолом [189]:

1-6 — парафино-нафтеновые углеводороды C_5-C_9 ; 7 — метанол; 8 — бензол; 9 — толуол; 10 — изобутанол; 11 — хлорбензол (растворитель-экстрагент).

фического разделения на одной колонке множества полярных и неполярных веществ. Применение для этой цели программирования температуры от -10 до $+90$ °С или использование двух колонок (с дексилем 300 и FFAP на хромосорбе W), а также полярного порпака Т или еще более полярного аминополисорба (отечественный пористый полимерный сорбент) [189] не дает возможности создать простую и надежную методику. Оптимальной колонкой для этой цели оказалась колонка с 8% 1,2,3-трис(цианэтоксипропаном на хроматоне N, на которой парафины и циклопарафины C_5-C_9 элюируются вскоре после ввода пробы (рис. IV.10), а бензол и алкилбензолы C_7-C_9 хорошо отделяются друг от друга, а также от метанола и изобутанола. Такая методика позволяет определять микропримеси метанола в присутствии углеводородов бензина, уайт-спирита и других растворителей [189]. Для отбора пробы воздуха, загрязненной метанолом, можно применять ловушку с углем или силикагелем, однако лучшей насадкой такого концентратора является цеолит 3А, чрезвычайно селективный к метанолу [67].

Фурфуроловый спирт и фурфурол концентрируют на активном угле, причем проба сохраняется неизменной в холодильнике более двух недель [20]. Эффективность десорбции примесей фурфуролового спирта метиленхлоридом составляет примерно 76%, а для фурфуrolа 80%. Если в качестве растворителя-экстрагента в этом случае использовать смесь сероуглерода и 2-пропанола, эффективность десорбции фурфуrolа возрастет до 85%, а чувствительность определения реакционноспособного фурфуrolа достигнет 10⁻⁵% [305].

Для селективного концентрирования из воздуха паров неорганических и органических кислот удобен селективный пробоотборник, содержащий хромосорб Р, импрегнированный Na_2CO_3 . Сконцентрированные примеси десорбируют водой (эффективность 88—100%), после чего их анализируют любым удобным методом. Микропримеси полярных карбоновых кислот не анализируют непосредственно, а превращают муравьиную, уксусную, малеиновую, фумаровую и янтарную кислоты

в метиловые или этиловые эфиры, которые фиксируют в количестве 0,1 нг с помощью ПИД. Для определения пикограммовых количеств карбоновых кислот (альдегидокислот) их превращают в пентафторбензиловые эфиры и детектируют с помощью ЭЗД после отделения от примесей и продуктов реакции на колонке с силиконом OV-17 на хромосорбе W [306]. Для разделения самих карбоновых кислот наиболее эффективна колонка с FFAP на хромосорбе W, с хромосорбом 101 или порапакми [242].

Для газохроматографического определения в воздухе карбонильных соединений низких концентраций чаще других используют реакцию газовой хроматографии. Формальдегид после улавливания в барботере с водой превращают в бис(этилтио)метан реакцией с этилмеркаптаном или хроматографируют продукт взаимодействия CH_2O с 2,4-динитрофенилгидразином [307]. Образующиеся производные детектируются с помощью ЭЗД или ПФД, что позволяет определять не менее 0,1 нг CH_2O . Аналогичным способом можно анализировать микропримеси алифатических альдегидов и кетонов. Иногда альдегиды определяют в форме О-алкилоксимных производных с помощью ПИД или ТИД.

Для прямого определения микропримесей очень полярного и склонного к полимеризации формальдегида применимы лишь очень полярные сорбенты типа порапак Т, на котором можно отделить HCHO от HCOOH и H_2O . Хорошим сорбентом для извлечения из воздуха примесей формальдегида и акролеина являются молекулярные сита 13X, активированные в вакууме при 400 °С, причем первый из них вытесняют из ловушки термодесорбцией при 240 °С, а второй экстрагируют ледяной водой.

Для определения CH_2O в воздухе производственных помещений можно использовать и парофазный анализ. После улавливания пробы в концентраторе с 300 мг оксида алюминия адсорбент переносят в сосуд с резиновым колпачком, добавляют 300 мг бензилового спирта, выдерживают несколько минут при 97 °С и хроматографируют при 140 °С на колонке с порапаком N [51].

В исследованном составе аэрозольных частиц, содержащихся в воздухе административного помещения, найдены алифатические карбоновые кислоты, альдегиды, спирты и сложные эфиры, а также фталаты и фосфиты. Эти загрязнения обусловлены веществами, содержащимися в табачном дыме, детергентах, пластификаторах и косметике. В сигаретном дыме, сконцентрированном в ловушке с силикагелем, идентифицировано и определено количественно несколько монокарбонильных соединений после конвертирования их в бензилоксимные производные и разделения на капиллярной колонке с FFAP [308].

С помощью газовой хроматографии определяли в воздухе уксусный ангидрид и оксид этилена по количеству этиленгликоля,

образовавшегося в результате гидролиза $(\text{CH}_2)_2\text{O}$. Следовые концентрации фталевого ангидрида ($0,2 \text{ мг/м}^3$) обнаружены в воздухе с помощью ПИД после превращения его в диметилфталат, а тримеллитовый ангидрид метилировали диазометаном и анализировали образовавшийся метиловый эфир. Около $0,5 \text{ нг}$ оксида этилена можно определить в газовой пробы из линолеума на основе ПВХ прямым методом после концентрирования примесей в ловушке с полисорбом-1 [309].

Прямое определение акриловых кислот и их эфиров недостаточно корректно и имеет невысокую чувствительность. Предпочтителен метод предварительного концентрирования этих соединений в ловушках с активным углем или силикагелем, из которых примеси десорбируют ацетоном или сероуглеродом и разделяют на колонке с карбоваксом 20М на хромосорбе W. Применение ПИД позволяет обнаружить в воздухе $10^{-6}\%$ анализируемых веществ [310].

Низкие концентрации токсичных фенолов и крезолов улавливают из воздуха с помощью хроматографических сорбентов, импрегнированного щелочью стекловолокнистого фильтра или силикагеля [311]. В последнем случае после десорбции 5%-ным метанолом в сероуглероде удается с помощью ПИД детектировать до 1 нг крезолов.

Для снижения предела обнаружения и повышения селективности определения фенолов их превращают в 2,4-динитрофеноловые эфиры, которые после разделения на капиллярной колонке длиной 50 м с OV-210 или SP-2100 при программировании температуры от 60 до 220°C фиксируют ЭЗД с ^{63}Ni [15]. Этот прием эффективен, его широко применяют при определении в воздухе карбонильных, карбоксильных и некоторых других органических соединений, прямой анализ которых затруднен вследствие полярности исследуемых веществ, недостаточно высокой фугитивности их в условиях хроматографирования или недостаточно высокой чувствительности ПИД к этим соединениям.

Амины и нитросоединения

Примеси азотсодержащих органических соединений, особенно амины и N-нитросоединения, обладают высокой реакционной способностью и взаимодействуют со многими сорбентами, являясь трудным объектом анализа для газовой хроматографии [15, 29].

Для поглощения из воздуха низких концентраций алифатических аминов используют ловушки с силикагелем, оксидом алюминия или порасилом А (пористый силикагель, обработанный 5%-ным раствором КОН в метаноле) [101], а в качестве эффективного десорбента применяют бутанол-2 [312]. Триметиламин с высокой эффективностью улавливают в труб-

ке (18 см×6 мм) с тенаксом [313], а N,N'-диметиламинопропионитрил — в ловушке с полисорбом-1 [86]. Микропримеси триметиламина в концентрационной трубке со стеклянными шариками, обработанными 0,2%-ной винной кислотой, сохраняются неизменными в течение четырех суток. Установлено, что микроконцентрации алифатических аминов, никотина и N-нитрозодиметиламинов прочно удерживаются в ловушке с асбестовым волокном [314]. После термической десорбции при 120—280 °C [101], экстракции хлороформом или водным раствором хлорида меди обогащенную пробу анализируют на хроматографе с ПИД [86]. Эффективность экстракции составляет 97%, а чувствительность определения находится на уровне нанограммов [101].

Одним из лучших сорбентов для хроматографического разделения микропримесей аминов и амидов является хромосорб 103 и отечественный полимерный сорбент аминополисорб, полученный нитрованием и последующим восстановлением сополимера стирола и дивинилбензола [76]. Хорошее разделение примесей аминов получено на хромосорбах 102 и 104, обработанных слабым раствором КОН, или на колонке с НЖФ, представляющей собой смесь карбовакса 20М и раствора КОН [242]. Проблему анализа реакционноспособных аминов и их производных можно решить также путем превращения их в менее активные, но лучше детектируемые соединения, например в пентафторбутирильные производные. В этом случае в воздухе можно обнаружить с помощью ПИД около 10⁻⁷% моно-, ди-, триэтанол- и изопропаноламинов. Газовая хроматография эффективна и при определении в воздухе очень низких концентраций (40 мкг/м³) хлорпроизводных аминов [49], в том числе и производных ароматических аминов, многие из которых обладают канцерогенными и мутагенными свойствами [315].

Для определения в воздухе очень токсичного никотина, представляющего собой алкалоид группы пиридина, важно свести к минимуму его адсорбцию на сорбентах и коммуникациях хроматографа. С этой целью с самого начала анализа к раствору анализируемой пробы добавляют смесь гидроксида аммония, изопропилового эфира, гептана и антивспенивателя В. Полученный раствор перемешивают и анализируют органическую фазу методом ГЖХ на стеклянной колонке длиной 1,8 м с 10% апиезона L и 3% КОН на хромосорбе W при 190 °C и с помощью ТИД [316]. Газовую хроматографию часто используют для исследования состава конденсатов табачного дыма (сигареты и сигары) и дыма марихуаны [15, 29]. Разработан ГХ-метод определения в воздухе 6 наиболее важных компонентов сигаретного дыма — смолы, никотина, СО, HCN, акролеина и альдегидов [317].

Метод газовой хроматографии дает возможность определять в воздухе с высокой чувствительностью и селективностью микроконцентрации чрезвычайно токсичных N-нитрозоаминов. Из

130 наиболее распространенных в окружающей среде N-нитрозосоединений 100 являются потенциальными канцерогенами.

Для улавливания из воздуха N-нитрозоаминов очень эффективна концентрационная трубка с тщательно высушенным и активным порошком силикатов кальция и магния; особенно эффективен трисиликат магния [318]. Собранные в ловушке примеси N-нитрозоаминов экстрагируют растворителями и анализируют методом ГЖХ. Наиболее оптимальный вариант анализа этих неустойчивых и реакционноспособных соединений — реакционная газовая хроматография. Показано [319], что с помощью пентафторофенилдиалкилхлорсиланов можно анализировать токсичные органические соединения с различными функциональными группами (ОН, SH, COOH, POH, SOH, NOH, BOH, NH₂, NH и CH₂CO), которые образуют с этим реагентом триметилсилильные производные, в том числе производные обладающих канцерогенной активностью N-нитрозоаминов и бис-хлорметилловых эфиров.

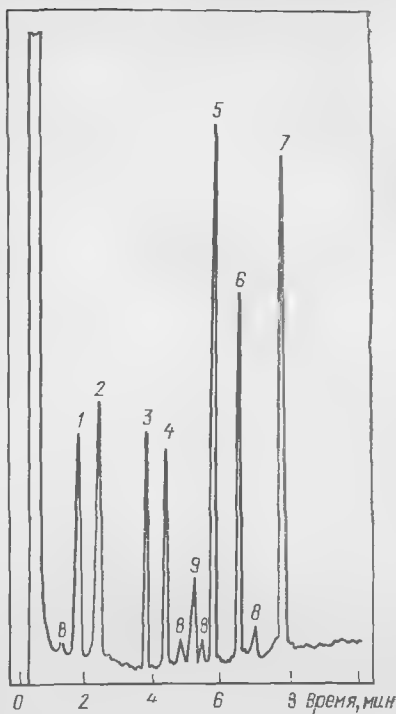
В виде триметилсилильных производных определяли N-нитрозоамины в атмосфере и воздухе рабочей зоны, в продуктах термодеструкции смазочно-охлаждающих жидкостей, а также определяли на уровне следов стероиды, спирты, фенолы, амины, карбоциклические кислоты, фосфорорганические соединения, эфиры и другие токсичные вещества [319]. Высокой чувствительности определения низких концентраций N-нитрозоаминов, амидов и изоцианатов в воздухе можно добиться также после конвертирования этих соединений в гептафторбутирильные производные или в метиловые эфиры. В первом случае особенно эффективно использование ЭЗД после разделения производных на колонке с силиконом OV-225 при 160—210 °C [320]. Интересный метод детектирования микропримесей N-нитрозоаминов описан в работе [321]. Анализируемые вещества подвергают пиролизу при 450 °C до NO, который затем превращают в возбужденные молекулы NO₂ реакцией с озоном. Это детектирование основано на регистрации интенсивности люминесценции в газовой фазе.

Для эффективного разделения примесей нитрилов, нитропарафинов, а также аммиака и оксида азота используют высокополярный полимерный сорбент хромосорб 104 (отечественный аналог — полисорбонитрил) [76]. Для определения в воздухе акрилонитрила его концентрируют в ловушке с активным углем, извлекают из нее адсорбированные примеси экстракцией смесью сероуглерода с ацетоном и регистрируют их с помощью ПИД после разделения анализируемых веществ на колонке с порпаком Q или с 1,2,3-трис(цианэтокси)пропаном на хромосорбе W. При концентрации акрилонитрила $5 \cdot 10^{-5}\%$ десорбция происходит на 93—96% [322].

Сконцентрированные из воздуха на силикагеле микроконцентрации динитротолуола можно определить с чувствительностью 0,1 мг/м³ с помощью ПИД после десорбции пробы хлоро-

Рис. IV.11. Хроматограмма микропримесей алканоломинов (аминоспиртов) в виде гептафторбутирильных производных, полученная на колонке с деактивированной хроматографической насадкой (1% фенилдиэтаноламинсукцината на деактивированном полигликолем диатомитовом носителе) [9]:

1 — моноизопропаноламин; 2 — моноэтанол-амин; 3, 4 — изомеры диизопропаноламина; 5 — диэтаноламин; 6 — триизопропаноламин; 7 — триэтаноламин; 8 — примеси в алканоламин-ах; 9 — ложный пик (артефакт), связанный с используемым реагентом для получения фтор-производных аминоспиртов.



формом, а наибольшей адсорбционной емкостью для нитропропана-2 обладает ловушка с хромосорбом 106, в которой проба сохраняется без изменения в течение нескольких дней. Далее сконцентрированные примеси экстрагируют этилацетатом и анализируют аликвотную часть раствора на хроматографе с ПИД и колонкой длиной 6 м с 10% FFAP на хромосорбе W при 90°C [323].

Однако из всех азотсодержащих веществ наибольшие трудности вызывает определение высокополярных основных соединений — алканоломинов (аминоспиртов). Хотя эти неудобные для анализа соединения в принципе можно определять методом газовой хроматографии, но техника прямого анализа неприменима для анализа следов аминоспиртов, поскольку низкие концентрации этих веществ необратимо сорбируются насадкой колонки и хроматографической аппаратурой. Поэтому для корректного определения примесей аминоспиртов в воздухе был разработан метод анализа этих токсичных соединений в концентрациях ниже 10–5% в виде производных с фторорганическими соединениями [9].

Пробу отбирают на оксид алюминия и десорбируют водным раствором октансульфокислоты-1. Кислота не только способствует эффективной экстракции примесей из ловушки, но и, образуя нелетучие соли, практически полностью удаляет воду путем лиофилизации (сухое вымораживание). Всушенные таким образом соли затем превращают в фторпроизводные реакцией с гептафторбутирилимидазолом и анализируют их методом газовой хроматографии. На рис. IV.11 показаны хроматограммы разделения гептафторбутирилпроизводных алканоломинов. Хорошее разделение 6 аминоспиртов в виде гептафторбутирильных производных получено на колонке с 1% фенилдиэтаноламинсукцината на диатомитовом носителе

(фракция 0,15—0,18 мм), дезактивированном химически связанным с носителем полигликолем в течение 8 мин (при концентрации примесей 20—50 мкг/мл).

Исходя из условий данной аналитической процедуры, реагенты, пригодные для образования подобных производных алканоламинов, должны удовлетворять следующим требованиям [9]: 1) реагент должен одновременно взаимодействовать с амино- и гидроксигруппами; 2) реакция должна быть количественной и приводить к образованию единственного и оригинального продукта; 3) полученное производное должно быть стабильным в процессе удаления избытка реагента; 4) производное должно быть удобным для газохроматографического анализа и с высокой чувствительностью фиксироваться используемым детектором.

Одоранты

Почти все органические и неорганические соединения серы относят к одорантам (дурнопахнущим соединениям); они обладают выраженным токсическим действием на организм человека.

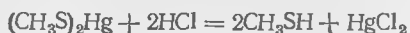
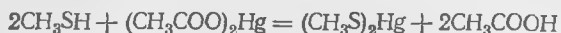
Лучшим методом определения в воздухе низких концентраций сераорганических соединений является газовая хроматография с ПФД. Поскольку сернистые соединения взаимодействуют с активным углем, для концентрирования из воздуха примесей этих веществ применяют силикагель [324], пористые полимерные сорбенты (ХАД-4 и тенакс) при комнатной температуре [325] или колоночные сорбенты при глубоком охлаждении ловушки [29]. Эффективность десорбции сконцентрированных примесей ацетоном или диэтиловым эфиром составляет примерно 95% [325].

Обладающий выраженным канцерогенным действием диметилсульфат улавливают из воздуха в ловушке с силикагелем (проба 10—15 л), десорбируют примеси с силикагеля 0,5 мл H_2O с помощью ультразвука и хроматографируют 2 мкл полученного экстракта на колонке длиной 3 м с 10% аписона L на хромосорбе Р при 100 °С с ПИД [324]. При концентрировании диметилсульфата из 20—96 л воздуха и при использовании ПИД чувствительность определения диметил- и диэтилсульфатов составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$.

Очень слабая реакция ПФД на углеводороды позволяет с помощью этого детектора проводить селективное определение серасодержащих соединений в сложных смесях загрязнителей воздуха на фоне больших количеств углеводородов, часто сопутствующих соединениям серы в атмосфере и воздухе рабочей зоны [325].

Селективным для меркаптанов является их определение в воздухе, основанное на поглощении микропримесей этих соединений ловушкой или стеклянным волокнистым фильтром,

пропитанным раствором ацетата ртути. Меркаптаны улавливают в виде меркаптидов, из которых они выделяются под действием HCl [326]:



Чувствительность детектирования сульфидов и меркаптанов с помощью ПФД составляет около 1 нг/м³ [325]. Прямое определение меркаптанов с помощью селективного к ним фотоионизационного детектора возможно на уровне концентраций мкг/м³ [327].

Попадающие в воздух при разложении гербицидов изотиоцианаты концентрируют на силикагеле, десорбируют сероуглеродом (эффективность извлечения 92%) и детектируют ПИД в количестве 0,02 мкг после отделения от примесей других соединений пробы на колонке с полиэтиленгликолем 1540 на карбопаке С [328].

Наиболее эффективного разделения соединений серы удалось добиться на колонке с порашком Q или хромосорбом 104 [242], а для анализа фосфорсодержащих пестицидов применяют стеклянные и никелевые колонки с небольшим количеством силиконовой НЖФ типа OV-1 на хромосорбе W и ТИД [325]. После пропускания через концентратор 700 л воздуха можно определить концентрацию пестицидов на уровне пг/л с относительной погрешностью $\pm 10\%$. Карбофос, хлорофос, фосфамид и другие фосфорсодержащие пестициды улавливают из воздуха в комбинированную ловушку, состоящую из фильтра и абсорбера с органическим растворителем или из фильтра и трубки с углем или силикагелем, а для детектирования пестицидов используют ЭЗД или ТИД. Пары базудина хорошо поглощаются силикагелем и экстрагируются из него эфиром. Экстракт концентрируют и анализируют сначала методом ТСХ на силуфол, а затем с помощью ГЖХ на стеклянной колонке со смесью силиконовой и нитрилсиликоновой неподвижных фаз на хроматоне N при 180°C и с ТИД [329].

В работе [330] исследовано 147 одорантов различной природы, загрязняющих атмосферный воздух, — соединения серы, низкокипящие алифатические амины, карбонильные соединения, углеводороды, низкомолекулярные алифатические моноспирты, фенолы, жирные кислоты и индолы. Эти вещества по аналитическим характеристикам делятся на 8 групп и улавливаются из воздуха на активный уголь, тенакс и с помощью криогенных ловушек. Сконцентрированные примеси экстрагируют сероуглеродом или метиленхлоридом и разделяют на полярную и неполярную фракции методом адсорбционной хроматографии на колонке с силикагелем. Далее одоранты анализируют методом ГЖХ на капиллярных колонках и с ПИД. Методом ГХ и ГХМС установлено, что одоранты значительной

Таблица IV.12. Условия газохроматографического анализа одорантов [330]

Группа одоранта	Метод концентрирования	Объем воздуха, л	Условия анализа	Детектор	Предел обнаружения, $\cdot 10^{-10}\%$
RSR	Охлаждаемая ловушка*	1	25% трикрезилфосфата на шималите, $l=3$ м, 75°C	ПФД	0,1
R ₂ N	0,5%-ный водный раствор H_3BO_3	20	4% полиэтиленгликоля 20 М и 0,8% КОН на карбопаке В, $l=1,5$ м, 105°C	ПИД	0,5
RCOR	Охлаждаемая ловушка	1	5% трикрезилфосфата и 0,4% тритона X-100 на карбопаке В, $l=1,5$ м, 70°C	ПИД	0,5
Углеводороды	Тенакс GC	1	5% SP-1200 и 1,75% бентона-34 на хромосорбе W, $l=3$ м, 80°C	ПИД	1,0
RON	Охлаждаемая ловушка	1	0,5% полиэтиленгликоля 1500 и 0,2% КОН на карбопаке В, $l=1,5$ м, 135°C	ПИД	2,0
PhOH	Тенакс GC	1	0,1% SP-1000 на карбопаке С, $l=1,7$ м, 220°C	ПИД	1,0
RCOOH	SP-1000 и H_3PO_4 на шималите	1	0,3% FFAP и 0,3% H_3PO_4 на карбопаке В, $l=1,5$ м, 200°C	ПИД	1,0
Индолы	Тенакс GC	50	1–5% силикона XE-60 на хромосорбе W, $l=3$ м, 170°C	ПИД	0,05

* Жидкий кислород

интенсивности представляют собой производные азот- и серусодержащих органических соединений (тиофенолы, тиазолы, пиразин и некоторые ненасыщенные соединения) в концентрации от 10^{-6} до $10^{-5}\%$.

Классификация одорантов и условия их хроматографического определения в воздухе приведены в табл. IV.12.

Как видно из табл. IV.12, после концентрирования в охлаждаемой ловушке или на тенаксе одоранты можно определять в воздухе с высокой чувствительностью, позволяющей контролировать поступление в атмосферу этих высокотоксичных соединений.

Галогенуглеводороды

Основным методом анализа этих токсичных промышленных ядов является газовая хроматография. Многие из хлорорганических соединений (винилхлорид, хлоропрен, винилиденхлорид,

три- и перхлорэтилены, *транс*-1,4-дихлорбутен, гексахлорбутадииен, аллилхлорид и др.) относят к канцерогенам.

Низкие концентрации галогенуглеводородов достаточно полно извлекают из воздуха аспирированием пробы через трубку с активным углем, но наиболее эффективно улавливают эти соединения ловушки с тенаксом и амберлитом ХАД-2 [20]. Сконцентрированные примеси десорбируют из концентратора при нагревании, а также экстракцией сероуглеродом, тетрахлоридом углерода или хлорбензолом. Полученные растворы исследуют методом ГЖХ на колонках с карбоваксом 20М или силиконами в качестве НЖФ с применением ПИД, ЭЗД или ФИД.

Долгое время идеальным детектором для обнаружения микроконцентраций галогенов и их соединений считался ЭЗД. Однако более надежный в работе ФИД позволяет после концентрирования на амберлите ХАД-2 обнаружить в воздухе около 10⁻⁷% хлорбензолов [244]. Этот детектор, селективность которого изменяется в зависимости от применяемого источника УФ-излучения, имеет предел обнаружения в 10—100 раз больший, чем у ПИД, а линейный динамический диапазон — более 10⁷ при максимальной рабочей температуре детектора 300 °С. С помощью ФИД можно детектировать пикограммовые количества винилхлорида.

Для определения метилхлорида в атмосфере применяют колонку (3 м×4 мм) с порасилом В при 70 °С и ЭЗД. Определяемый минимум для хлоруглеводородов можно снизить, если превратить их в производные иода в реакторе с NaI при 350—400 °С [331]. Этот прием используют для определения в атмосфере ультрамикроконцентраций метилхлорида, поскольку после иодирования чувствительность определения повышается до 30 фг (30·10⁻¹⁵ г). Реакционную газовую хроматографию с ЭЗД используют и для определения хлорфенолов в виде фторпроизводных в воздухе рабочей зоны. Газовая хроматография является лучшим методом определения в воздухе низких концентраций паров растворителей (хлоруглеводороды, спирты, кетоны, углеводороды) [9], ее широко используют для анализа газовойделений в лакокрасочной промышленности и при сушке окрашенных изделий (хлоруглеводороды, ароматические углеводороды) [12], для определения в воздухе галогенуглеводородов с различной молекулярной массой [332]. Последняя работа посвящена газохроматографическому определению фторотана (галотана) в воздухе операционных. Это соединение (2-бром-2-хлор-1,1,1-трифторэтан) применяют в анестезиологии для ингаляционного наркоза. Фторотан улавливают на активный уголь, десорбируют сероуглеродом и анализируют на колонке с 15% FFAP на диатомитовом носителе и с помощью ЭЗД или ПИД, определяя нанограммовые количества этого соединения [332].

Определение в воздухе очень низких ($10^{-8}\%$) концентраций фреонов (фторхлоруглеводородов), основным источником которых являются рефрижераторные установки, связано в основном с задачами атмосферной химии.

Несколько литров анализируемого воздуха пропускают через ловушку с инертным адсорбентом типа карбопака В при -78°C [64, 333], а после термодесорбции при 200°C сконцентрированные примеси анализируют на колонке с карбопаком СНТ и ЭЗД. В работе [334] фреоны определяют на отечественном хроматографе Газохром 1106-Э, оснащенном ЭЗД с никелем-63, а микропримеси фреонов разделяют на колонке с карбохромом В. Методом газовой хроматографии определяют очень низкие концентрации фторхлоруглеводородов в атмосфере [333], над поверхностью морей и океанов [64, 333], в стратосфере и тропосфере [64]. Портативный газовый хроматограф с ЭЗД используют для быстрого контроля за состоянием окружающей среды с самолета [335].

Хлорсодержащие пестициды и полихлорбифенилы

Газовая хроматография является единственным надежным методом экспрессного контроля за содержанием в атмосфере и других объектах окружающей среды (а также в продуктах питания) чрезвычайно токсичных хлорсодержащих пестицидов и полихлорбифенилов, которые добавляют к ядохимикатам для усиления их действия [336].

Микропримеси пестицидов, относящихся к высококипящим хлорированным углеводородам, улавливают из воздуха с помощью комбинированных концентраторов, состоящих из фильтра и трубки с активным углем или силикагелем [336], или в ловушках с пористыми полимерными сорбентами (тенакс, амберлит ХАД-2, пенополиуретан) [91, 337], позволяющими улавливать эти соединения почти на 95% и определять их на уровне нг/м^3 с ЭЗД в пробе воздуха объемом $1200\text{—}3500\text{ м}^3$ [337].

Сконцентрированные в ловушках примеси пестицидов и ПХБ экстрагируют петролейным эфиром или гексаном [338], причем этот процесс существенно ускоряется под действием ультразвука [95]. Микропримеси этих токсичных веществ разделяют на стеклянных насадочных или капиллярных колонках с силиконовой НЖФ при программировании температуры и при использовании ЭЗД с никелем-63 [338, 339]. Для идентификации сложных смесей галогенуглеводородов типа пестицидов и ПХБ применяют хроматографические характеристики удерживания [15], хромато-масс-спектральный анализ [338] или стандартные приемы хроматографической идентификации

примесей после каталитического дегидрохлорирования ПХБ до углеводородов и фиксирования их концентраций с помощью ПИД [15]. В качестве катализаторов используют палладий или платину, помещенные в нагретый до 200 °С стеклянный вкладыш испарителя хроматографа.

Методом газовой хроматографии осуществляют контроль за содержанием остаточных количеств пестицидов в почве, воде, растениях, кормах, продуктах питания и т. д., в том числе и в окружающем воздухе. Очень низкие концентрации ПХБ и полибромированных бифенилов, не менее токсичных, чем пестициды, определяли в воздухе лабораторий [338], воздухе производственных помещений [95, 339] и в атмосфере [337, 340]. Аналогичные приемы используют и при определении в воздухе пикограммовых количеств хлорированных дибензо-*n*-диоксинов [341] и хлорпроизводных дибензофуранов [342] (например, очень токсичного 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксиана). После экстракции примесей в аппарате Сокслета в течение 16 ч их отделяют от сопутствующих примесей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и далее исследуют с помощью ГХ или ГХМС [341].

Бис(хлорметиловый) эфир

Это чрезвычайно токсичное вещество является известным канцерогеном. Оно попадает в атмосферу с выбросами предприятий химической промышленности и образуется в воздухе по реакции Манниха.

Ультрамикроконцентрации этого соединения (10^{-7} — $10^{-8}\%$) извлекают из атмосферы в концентрационных трубках с пористыми полимерами и после обработки пробы анализируют на колонке с тенаксом с помощью ЭЗД с никелем-63 [343]. Сравнительная оценка сорбционных свойств полимерных сорбентов (порапак Q, хромосорбы 101 и 104 и тенакс) по отношению к микропримесям бис(хлорметилового) эфира показала, что ни один из этих адсорбентов не является идеальным, а наиболее удовлетворителен тенакс GC [20].

Концентрирование БХМЭ на карбопаке В позволяет проанализировать содержимое ловушки методом ГЖХ с помощью ЭЗД на уровне 6,3 пг/м³ с ошибкой ± 20 —30%. Около $10^{-8}\%$ БХМЭ можно определить методом реакционной газовой хроматографии [344] после отбора пробы на тенакс и превращения ее в бис-*n*-фенилфеноксиметиловый эфир с последующим детектированием с помощью ЭЗД или после анализа продуктов взаимодействия БХМЭ с алкилатами или хлорфенолятом натрия с помощью ПИД. Реакцию образования бис-*n*-фенилфеноксиметилового эфира рекомендовано использовать для контроля за уровнем выбросов бис(хлорметилового) эфира в атмосферу химическими предприятиями, применяющими БХМЭ

в качестве сырья или полупродукта органического синтеза [344]. Создана газохроматографическая система для мониторинга БХМЭ в воздухе рабочей зоны, позволяющая одновременно анализировать 20—24 пробы загрязненного воздуха с пределом обнаружения $10^{-8}\%$. Предел обнаружения определения БХМЭ с помощью ЭЗД можно снизить в 40 раз, если использовать в качестве газа-носителя азот, содержащий микропримеси кислорода [343].

Винилхлорид

Прошло более 50 лет с момента синтеза и промышленного получения первой партии поливинилхлорида, нашедшего широкое применение в различных отраслях промышленности, в технике и в быту. Однако только в 1972 г. появились первые сообщения о наличии у винилхлорида канцерогенных свойств [345].

В связи с этим в 70-е годы в литературе появилось несколько сот публикаций [15] по различным методам определения примесей винилхлорида в атмосфере и воздухе рабочей зоны [288]. В обзоре [346] подробно рассмотрены возможности и достоинства различных методов определения винилхлорида, в том числе и газохроматографического метода анализа следовых количеств этого опасного вещества. Большой интерес к анализу винилхлорида привел к усовершенствованию техники пробоотбора и анализа низких концентраций токсичных веществ.

В 1977 г. Национальный институт профессиональной гигиены (США) опубликовал стандартную методику определения винилхлорида в воздухе рабочей зоны [347], после чего появилось еще несколько десятков подобных публикаций в различных странах [15, 346]. Существо метода сводится к аспирированию нескольких литров воздуха через трубку с активным углем, состоящую из двух секций со 100 и 50 мг угля. После отбора адсорбент высыпают из трубки в колбу с 1,0 мл сероуглерода и после экстракции в течение 30 мин хроматографируют 50 мкл экстракта на хроматографе с ПИД. При аспирировании воздуха со скоростью 100 мл/мин и концентрации винилхлорида 0,5—50 мг/м³ объем до проскока равен 9,8 л (концентрация винилхлорида 5 мг/м³), 22,8 л (концентрация 25 мг/м³) и 18,1 л при концентрации 50 мг/м³. Потери винилхлорида при хранении пробы на угле составляют 12,5% после двух часов хранения в обычных условиях, 20% — после недельного и 29% — после двухнедельного хранения пробы, хотя при охлаждении пробы эти потери можно уменьшить до 10% для двухнедельного срока хранения пробы [20]. Десорбция сероуглеродом позволяет извлекать из концентратора 80—90% винилхлорида.

Сравнение адсорбционных свойств карбопака, карбосива, различных пористых полимерных сорбентов, силикагеля и молекулярных сит 13X по отношению к винилхлориду показало, что наиболее удобны порapak N и карбосивы (углеродные молекулярные сита), так как они в наименьшей степени адсорбируют воду [20]. Оказалось [348], что тенакс плохо адсорбирует винилхлорид, в то время как сферокарб (недавно синтезированный адсорбент) поглощает винилхлорид почти на 100%. Кроме сероуглерода для эффективного извлечения (более 80%) винилхлорида из ловушки с адсорбентом можно применять бензиловый спирт или хлорсодержащие углеводороды, достаточно чистые, чтобы не мешать анализу основного вещества. После обычной перегонки с дефлегматором хлорбензол вполне пригоден для газохроматографического определения примесей винилхлорида и других хлоруглеводородов [132].

Для надежной идентификации пика винилхлорида следует добиться эффективного отделения мономера от сопутствующих примесей, элюирующихся до и после выхода винилхлорида. Одной из лучших хроматографических колонок для этой цели является колонка, заполненная карбопаком С, пропитанным 0,2% полиэтиленгликоля 1500 [346]. Наиболее часто вместе с винилхлоридом в загрязненном воздухе присутствуют примеси метана, этана, этена, 1,1-дифторэтилена, пропилена, пропана, метилацетилен, метилхлорида, 1,1-дифторэтана, хлордиформетана, циклопропана, формальдегида, 1-хлор-1,1-дифторэтана, ацетальдегида, фреона 114, изобутана, изобутилена, метилового спирта, 1,3-бутадиена, 1-бутена, винилметилового эфира, *транс*-2-бутена, этилхлорида, *цис*-2-бутена, винилбромид, 1,1-дихлорэтилена и др. Разделительная колонка со смесью порapakов S и T позволяет отделить винилхлорид от 21 органического соединения, а такая суперселективная насадка, как 0,19% пикриновой кислоты на карбопаке С, обеспечивает отделение винилхлорида от 65 органических соединений, элюирующихся почти одновременно с этим веществом [349].

Еще более надежным методом хроматографической идентификации микроконцентраций винилхлорида* является реакционно-хроматографический (реакционно-сорбционный) метод (РСМ), заключающийся в удалении основной массы мешающих анализу примесей в процессе отбора пробы в форколонке-реактора с цеолитом 5А, концентрированной серной кислотой на стекловолочке и версамидом 900, расположенной перед концентрационной колонкой с активным углем БАУ, куда без изменения проходят примеси винилхлорида [132]. Этот простой метод позволяет концентрировать в ловушке практически свободный от примесей (по крайней мере на 70—80%) винилхлорид, который затем можно надежно идентифицировать чи-

* Метод унифицирован для стран — членов СЭВ.

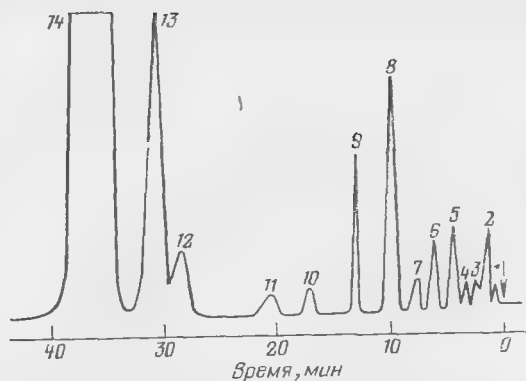


Рис. IV.12. Хроматограмма летучих соединений, загрязняющих воздух рабочей зоны производства искусственной кожи на основе поливинилхлорида, полученная на колонке (2 м×3 мм) с 0,2% ПЭГ 1500 на графитированной саже при 135 °С и с ПИД. Идентификация компонентов смеси осуществлялась методом газовой хроматографии (фор-колонка с цеолитом 5А, серной кислотой и карбонатом натрия) и методом ГХМС:

1 — этан; 2 — метиленхлорид; 3 — 1,2-дихлорэтилен; 4 — хлороформ; 5 — кротоновый альдегид; 6 — пропилацетат; 7 — бутилхлорид; 8 — трихлорбутанол-2, 9 — трихлорэтилен; 10 — изоамиллацетат; 11 — бутандиол-2,3; 12 — гептanal; 13 — тетрачлорэтилен; 14 — хлорбензол (растворитель-экстрагент)

сто хроматографическими приемами и определить с помощью ПИД на уровне 0,1 мг/м³. Аналогичным способом РСМ можно определить в воздухе после достоверной идентификации примеси других хлоруглеводородов, в том числе три- и тетрачлорэтиленов, являющихся канцерогенами (рис. IV.12).

Пламенно-ионизационный детектор в 20 раз чувствительнее к винилхлориду, чем ЭЗД [346], но если к газу-носителю (азоту) добавить около 0,002% N₂O, чувствительность ЭЗД возрастет сразу на три порядка. При анализе не очень низких концентраций винилхлорида (10⁻⁴%) можно прямым методом детектировать этот газ с помощью гелиевого ионизационного детектора. Газовую хроматографию применяют для определения винилхлорида на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны [132], в атмосфере [350], в отходящих газах различных производств, в газовой выделении из материалов на основе поливинилхлорида (искусственная кожа, линолеумы, обои, пленки, изоляция проводов и т. п.) [15, 346], при использовании бытовых аэрозолей и других материалов и композиций на основе ПВХ, винилхлорида и его сополимеров [346].

Методом газовой хроматографии определяли в воздухе низкие концентрации (7 мкг в пробе) канцерогенного винилиденхлорида [15]. Для этого загрязненный воздух аспирировали через трубку с активным углем, десорбировали сконцентрированные примеси сероуглеродом (эффективность извлечения 80%) и анализировали на хроматографе с ПИД. При 2 °С проба винилиденхлорида может храниться без изменения в течение трех недель.

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионная хроматография (ИХ) является вариантом ионообменной хроматографии [351, 352]. В 1975 г. Смолл с соавт. [353] предложили новый хроматографический метод определения ионов в растворе, названный ионной хроматографией. Он объединяет ионообменную хроматографию, включающую последовательное использование двух колонок, с кондуктометрическим детектированием элюата. В основу ионной хроматографии [352] положено элюентное ионообменное разделение ионов на первой (разделяющей) колонке с последующим подавлением фонового сигнала элюента на второй (подавляющей) ионообменной колонке. Ионный хроматограф состоит [354] из резервуара с элюентом, насоса, разделяющей и подавляющей колонок, детектора (чаще всего кондуктометрического) и регистрирующего устройства.

Проведение разделения под давлением (2—5 МПа) и использование в разделяющей колонке поверхностно модифицированных ионитов низкой емкости (0,01—0,1 мэкв/г) обеспечивают высокую эффективность и экспрессность разделения ионов. Применение кондуктометрического детектора в комбинации с подавляющей колонкой, предназначенной для максимального снижения фонового сигнала элюента, делают ионную хроматографию высокочувствительным методом [352].

Линейная зависимость сигнала кондуктометрического детектора от концентрации ионов сохраняется в широком интервале концентраций (0,01 мкг/мл — 100 мг/мл), поэтому метод ИХ позволяет определять как микро-, так и макрокомпоненты анализируемого образца.

Разделение ионов методом ИХ можно осуществлять на жидкостных хроматографах [9], хотя в некоторых странах (США, ФРГ) уже производят ионные хроматографы [352]. Ионная хроматография получила широкое распространение для определения органических и неорганических ионов в различных объектах, в том числе и в окружающей среде. Последнее обстоятельство обусловлено следующими достоинствами ИХ.

1. Низкий предел обнаружения (около 10^{-3} мкг/мл). Применение концентрирующей колонки позволяет снизить предел обнаружения еще на 2—3 порядка.

2. Высокая селективность определения ионов в сложных смесях, а также возможность одновременного определения органических и неорганических ионов.

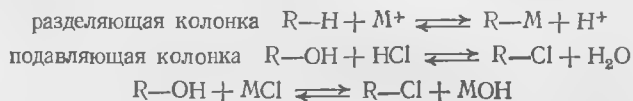
3. Быстрота определения. В течение 20 мин в одной пробе можно определить до 10 ионов.

4. Большой интервал определяемых концентраций.

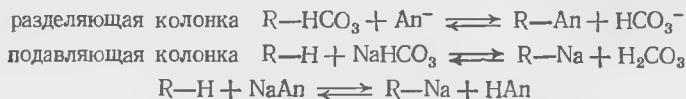
5. Малый объем пробы (0,1—0,5 мл).

6. Простота подготовки пробы к анализу.

Принцип метода ИХ [352, 353] можно продемонстрировать на примере определения катионов щелочных металлов. В разделяющей колонке используют сильнокислотный катионит низкой емкости в H^+ -форме, а в подавляющей — сильноосновный анионит высокой емкости в OH^- -форме. Элюентом является разбавленный раствор HCl ($\approx 10^{-3} M$). Разделенные на первой колонке ионы поступают вместе с элюентом во вторую колонку, где происходит обмен хлорид-ионов на ионы гидроксила. Последние, взаимодействуя с водородными ионами HCl , образуют воду. Таким образом, снижается фоновая электропроводность элюента, и в детектор поступают гидроксиды щелочных металлов на фоне деионизованной воды [352]. Процессы, протекающие на колонках, можно представить следующей схемой:



При определении анионов в разделяющей колонке часто используют сильноосновный анионит в HCO_3^- -форме, а в подавляющей колонке — сильнокислотный катионит высокой емкости в H^+ -форме. Элюентом в этом случае является разбавленный раствор $NaHCO_3$ концентрации около $10^{-3} M$, а разделенные анионы детектируют в виде сильных кислот на фоне малодиссоциированной H_2CO_3 ($pK_1=6,35$). Процессы, происходящие при этом на колонках, можно представить следующей схемой:



Число катионов и анионов органической и неорганической природы, которые можно определять методом ИХ, составляет несколько десятков, и этот перечень приведен в обзорах [352, 354]. При определении катионов в разделяющей колонке используют поверхностно сульфированные катиониты низкой емкости, причем глубина сульфирования около 20 нм при размере зерен катионита 50 мкм [353]. Подавляющую колонку заполняют анионитом высокой емкости в форме, удобной для подавления фонового сигнала элюента. В качестве элюентов при разделении катионов применяют растворы минеральных кислот (хлороводородная, азотная), растворы гидрохлорида пиридина, растворы, содержащие ионы серебра, меди, бария и свинца.

Число анионов, определяемых методом ИХ, практически неограниченно [352]. Поэтому чаще всего метод ИХ применяют именно для разделения анионов. Разделяющие колонки

заполняют латексными анионообменными смолами, поверхностно пористыми кремнеземами типа Vydac 302 или макропористыми поверхностно аминированными смолами типа ХАД. В качестве подавляющих смол применяют сильнокислотные катиониты высокой емкости, например смолы типа дауэкс МР-50. В качестве элюентов используют чаще всего растворы NaHCO_3 , Na_2CO_3 и смеси этих растворов.

С 70-х годов ионную хроматографию начали применять для анализа загрязнений атмосферы и воздуха производственных помещений, а также для определения токсичных химических соединений в других объектах окружающей среды [351—354]. В настоящее время ИХ, представляющую собой высокоэффективный вариант ИОХ, применяют в промышленной гигиене и атмосферной химии для определения в воздухе микропримесей высокополярных и реакционноспособных соединений, которые трудно анализировать другими методами, например, с помощью газовой хроматографии [9]. Это альдегиды, амины, реакционноспособные неорганические газы и др. [355—361]. Как уже отмечалось, для повышения скорости массообмена в ИХ используют ионообменники, в которых ионообменные группы находятся на поверхности адсорбента. Они легко доступны для анализируемых соединений, и на таких ионообменниках можно проводить быстрое разделение смесей ионов.

В настоящее время ИХ продолжает интенсивно развиваться. Появились работы [352] по использованию ИХ без подавляющей колонки. Оказалось, что при применении элюентов с малой проводимостью можно осуществить разделение ионов и без компенсационной колонки (ИХ без подавления) — как смесей катионов, так и смесей анионов. Преимуществами этого варианта перед обычным являются [352, 354]: повышение эффективности хроматографического разделения вследствие уменьшения мертвого объема системы; возможность расширить число элюентов благодаря отсутствию реакции подавления; более низкий предел обнаружения катионов и анионов слабых кислот и оснований. В то же время ионная хроматография без подавления имеет и ряд недостатков: повышение фонового сигнала элюента ведет к повышению предела обнаружения ионов, увеличивается флуктуация фоновой линии. В качестве элюентов в ИХ без подавления используют в основном разбавленные растворы ароматических кислот [352], а хроматографические колонки заполняют полимерными смолами, например, типа ХАД. Этот вариант ИХ используют чаще для определения анионов.

Для повышения селективности, снижения предела обнаружения и ускорения определения отдельных ионов вместо кондуктометрического иногда используют другие детекторы [9, 352]. Это потенциостатический кулонометрический детектор, ионселективные электроды, атомно-абсорбционный детектор и др.

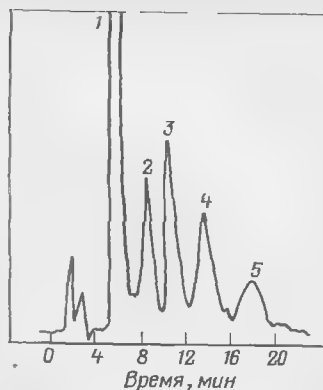
В опубликованном в США сборнике [351], а также в обзорных статьях советских [352] и японских [354] аналитиков изложены основные принципы и теория ионной хроматографии, приведены примеры многочисленных ионообменных реакций, используемых при определении катионов и анионов различной природы и токсичности в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий и в атмосфере. На примере анализа смеси различных ионов показана зависимость времени элюирования от химического сродства разделяемых ионов. Обсуждается механизм детектирования неорганических ионов с помощью кондуктометрического детектора и ионоселективных электродов, а также принципы использования ионизационных детекторов для обнаружения токсичных органических соединений или неорганических веществ (катионов и анионов) после их превращения способом разложения или с помощью других реакций в соответствующие производные. Разработаны методы определения в воздухе с помощью ИХ многочисленных анионов органического и неорганического происхождения [352]: галогенид-, сульфат-, нитрат-, фосфат-, арсенит-, формиат-, ацетат-ионов и др.

Для практического разделения примесей с помощью ИХ применяют совершенные аналитические приборы, например высокоэффективные жидкостные хроматографы [355]. Это дает возможность успешно реализовать ионную хроматографию хлорид-, бромид-, нитрат- и сульфат-ионов, а также других смесей катионов и анионов. При этом чувствительность определения анионов повышается и в ряду хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы составляет соответственно 0,5, 1,25 и $1,25 \cdot 10^{-4} \%$. Этот метод дает возможность реализации быстрого и автоматического способа определения анионов, а специфичность определения обеспечивается высокой эффективностью используемых хроматографических колонок и селективным детектированием примесей после их разделения.

Для детектирования фторид- и бромид-ионов успешно применяют ионселективные электроды, а УФ-детектор используют для определения примесей нитрат-иона. С помощью атомно-абсорбционного детектора определяли низкие концентрации органических и неорганических соединений мышьяка. При анализе этих анионов предел обнаружения в пробе 500 мкл составляет около 10^{-6} — $10^{-7} \%$ [356], причем чувствительность определения можно увеличить после предварительного концентрирования анионов, например, бромид-иона на колонке (10 см $\times$ 3 мм) с сорбентом Zірах SAX. Сложные смеси анионов можно разделить на колонке с силикагелем, покрытым слоем полиамидной смолы. Для получения этого сорбента полимерную смолу растворяют в N-метил-2-пирролидоне и эту смесь раствору добавляют 1,5 г силикагеля, обладающего сферическими пористыми частицами диаметром 10 мкм. После испарения растворителя под вакуумом при 80 °C полимерный

Рис. IV.13. Типичная ионная хроматограмма пробы воздуха, рабочей зоны, загрязненного микропримесями аммиака и аминов [361]:

1 — Na^+ ; 2 — NH_4^+ ; 3 — монометиламин;
4 — диметиламин; 5 — триметиламин.



сорбент используют для разделения сульфат-, фторид-, хлорид-, бромид-, нитрат-, иодид- и роданид-ионов на колонке (25 см×4 мм). В качестве подвижной фазы используют воду со скоростью потока 0,06—

0,30 мл/мин. Этим методом были получены удовлетворительные хроматограммы смесей хлоридов лития, натрия и калия, фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов натрия и хлоридов и бромидов лития и калия, а также смеси всех этих ионов. При этом установлено [357], что анионы элюируются из хроматографической колонки в порядке увеличения лиотропного числа.

Разработаны методы пробоотбора токсичных веществ с помощью индивидуальных пробоотборных устройств на твердые сорбенты с последующим определением целевых компонентов методом ионной хроматографии [9]. Этот метод применяют, в частности, для определения примесей таких трудных для газохроматографического анализа соединений, как формальдегид и ацетальдегид [358], диоксид серы и сульфуртрифторид [9, 359], водородциан [360], аммиак и метиламины [361].

Особенно успешно применяют метод ИХ для определения в воздухе микропримесей метиламинов и алифатических аминов [361], которые трудно определить методом газовой хроматографии. Метод ионной хроматографии после отбора пробы токсичных соединений на твердые сорбенты применяли для определения аммиака, монометиламина, диметил- и триметиламина в воздухе на уровне $3 \cdot 10^{-5}\%$. Пробу отбирали на силикагель и десорбировали 0,2 н. серной кислотой, растворенной в смеси метанола и воды. Экстракт анализировали на разделительной колонке с сополимером стирола и дивинилбензола, содержащим поверхностные сульфонатные группы, и на высокоэффективной насадке AC1-X10, которые были расположены слоями [361]. Разделение аминов показано на рис. IV.13.

Оригинальный метод отбора проб позволяет проводить корректное определение в воздухе низких концентраций формальдегида и ацетальдегида. Метод основан на окислении этих токсичных соединений в формиат- и ацетат-ионы в щелочном растворе пероксида водорода для последующего количественного определения методом ИХ. Воздух пропускают 30 мин со скоростью 10 л/мин через два поглотителя с 200 мл

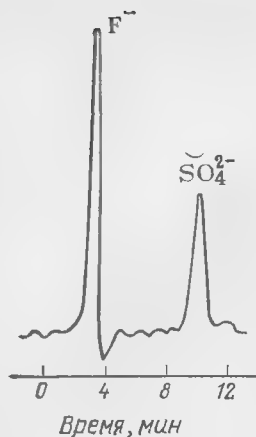


Рис. IV.14. Ионная хроматограмма пробы воздуха, содержащего сульфурилфторид (после гидролиза соединений пробы) [9].

3%-ного раствора H_2O_2 и 10 мл 0,5 н. раствора NaOH в каждом, погруженных в ледяную баню, и через трубку с силикагелем. Аликвотные части полученных растворов исследуют методом ИХ на форколонке (25 см $\times$ 3 мм), разделительной (50 см $\times$ 3 мм) и подавляющей колонке (25 см $\times$ 3 мм) при скорости элюента 120 мл/ч. Идентификацию анализируемых веществ осуществляли проверкой времен удерживания анионов и сравнением их значений для трех индивидуальных систем элюирования — растворов Na_2CO_3 , NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [358].

Трудности анализа сульфурилфторида низких концентраций, бесцветного газа, не обладающего запахом и используемого в качестве фумиганта, заключается в том, что он подвергается гидролизу на стадии десорбции пробы из ловушки [9]. Углеродсодержащий сорбент, используемый для мониторинга сульфурилфторида в воздухе рабочей зоны, обрабатывают для десорбции этого токсичного соединения 0,04 н. раствором NaOH :



Далее во время следующей стадии десорбции, связанной с нагреванием пробы, подвергается гидролизу фторсульфонат натрия:



Эти реакции, которые мешают анализу фумиганта методом газовой хроматографии, используют для корректного определения сульфурилфторида методом ионной хроматографии. Этот метод позволяет определить содержание в пробе ионов фтора и сульфат-иона (рис. IV.14), а затем вычислить первоначальное количество сульфурилфторида.

Метод ионной хроматографии существенно дополняет хроматографические приемы анализа токсичных примесей в воздухе, особенно в случае неустойчивых и реакционноспособных неорганических соединений, определение которых методом газовой хроматографии затруднительно.

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Высокоэффективная жидкостная хроматография отличается от традиционной, жидкостной хроматографии большей скоростью анализа и чрезвычайно высокой эффективностью разде-

ления (до 10^5 т.т.) вследствие однородности набивки колонки [225], и наряду с газохроматографическим методом является одним из основных методов анализа токсичных веществ в воздухе [9]. В 70-х годах за рубежом появились первые жидкостные хроматографы с вновь разработанными системами разделения и детектирования.

Жидкостные хроматографы, работающие при высоких давлениях, могут быть выполнены не только как единое целое, но и в виде отдельных блоков. На рис. IV.15 приведена схема хроматографа для жидкостной хроматографии. Насос 2 обеспечивает постоянную подачу растворителя из резервуара 1. В зависимости от типа насоса, пульсацию растворителя можно устранить с помощью демпфирующего устройства 4. Перед насосом устанавливают предохранительный вентиль 3. Подвижная фаза после демпфирования через устройство для ввода пробы 6 подается в колонку 7. Давление на входе в разделительную колонку измеряют манометром 5. Составные части пробы, выходящие из колонки, определяют с помощью детектора 8, а хроматограмму регистрируют самописцем 9. При необходимости элюент пробы собирают с помощью коллектора фракций 10. Узел для ввода проб, колонки и детектор желательно термостатировать.

Для достижения даже низких объемных скоростей потока элюента через колонки, заполненные очень мелкими частицами неподвижной фазы, необходимо соответствующее давление на входе в колонку. Повышенное давление создают с помощью насосов. Для подачи растворителя в колонку используют плунжерные и поршневые насосы с постоянной и пульсирующей подачей элюента. Для устранения пульсаций в потоке элюента применяют демпфирование.

Пробу, предназначенную для разделения методом жидкостной хроматографии, вводят в потоке элюента с помощью шприца через перегородку в блок для ввода пробы или применяют петлю для ввода пробы, из которой пробу вымывают в систему элюентом. С помощью обычных шприцев, используемых в газовой хроматографии, можно работать при давлениях

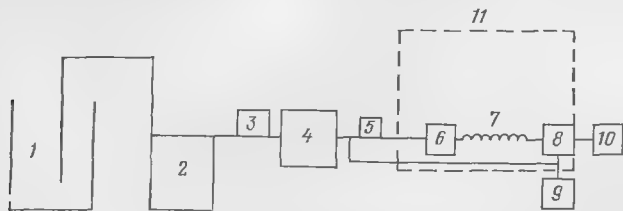


Рис. IV.15. Схема хроматографа для жидкостной хроматографии при высоких давлениях [225]:

1 — резервуар; 2 — насос; 3 — предохранительный вентиль; 4 — демпфирующее устройство; 5 — манометр; 6 — устройство для ввода пробы; 7 — колонка; 8 — детектор; 9 — самописец; 10 — коллектор фракций; 11 — термостат.

5—10 МПа. Имеются шприцы, позволяющие работать при давлениях до 60 МПа [225]. Устройства для ввода проб непрерывно совершенствуются [225, 362]. В обзоре [362] рассмотрены проблемы ввода проб при высокоэффективной жидкостной хроматографии, существующие системы ввода проб, их недостатки и преимущества. В аналитической жидкостной хроматографии лучше всего вводить пробу с помощью шприца на металлическую сетку, положенную поверх адсорбента, на котором находится слой стеклянных шариков (30—40 мкм) высотой 2—4 мм. Этот слой необходим для равномерного распределения введенного образца по всему поперечному сечению, для уменьшения размывания зон. Во многих случаях исследователи предпочитают вводить пробу в короткий (< 5 мм) слой тефлона или стекловолокна. Для продавливания жидкости со скоростью 1 мл/мин через колонку длиной 1 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненную неподвижной фазой с диаметром частиц 400 мкм, давление должно составлять 1 МПа. Уменьшение на порядок диаметра частиц требует соответственно увеличения давления на входе до 20 МПа. В настоящее время поверхностно-пористые сорбенты с диаметром частиц 40 мкм вытесняются объемно-пористыми сорбентами с диаметром частиц 5 и 10 мкм; проводят исследования с фазой 3 мкм [363].

Колонки. В колоночной жидкостной хроматографии чаще всего используют стальные, стеклянные и танталовые колонки. Максимальное рабочее давление даже для толстостенных стеклянных трубок составляет примерно 7 МПа. Для практической работы используют металлические или толстостенные стеклянные колонки. Вместо колонок из нержавеющей стали, не обладающей достаточно гладкой внутренней поверхностью, для высокоэффективной жидкостной хроматографии рекомендуют [364] применять стеклянные колонки из толстостенного стекла длиной 100—120 мм, с внутренним диаметром 1,5—10 мм, с толщиной стенок 0,5—4 мм с расширенными концами, укрепленные накидной гайкой. После прогрева колонки в расплавленном KNO_3 в течение 24 ч удается получить колонку, выдерживающую давление 25 МПа. Эффективность колонок, заполненных сферическим силикагелем с размером частиц 18 мкм, при давлении 20 МПа составляла 9700 теоретических тарелок. При использовании специально разработанной конструкции колонок [365, 366] можно свести к минимуму стеночный эффект, снижающий эффективность колонок малого диаметра. Применяя колонку $0,2 \times 10$ см, заполненную частицами силикагеля диаметром 3—5 мкм, получили эффективность 6000 теоретических тарелок [365].

Носители. В жидкостной хроматографии при высоких давлениях в качестве носителей используют тонкоизмельченные пористые материалы с удельной поверхностью более 50 м²/г.

Таблица IV.13. Детекторы для высокоэффективной жидкостной хроматографии [225]

Тип детектора	Открываемый минимум, г/мл	Тип детектора	Открываемый минимум, г/мл
УФ-детектор	10^{-8}	По электропроводности	10^{-8}
Рефрактометр	10^{-7}	Флуориметрический	10^{-10}
Абсорбционный	10^{-9} г/см	Емкостный	10^{-7}
Транспортно-ионизационный	10^{-7}	Полирографический	10^{-9}

К ним относят полностью пористые материалы (например, силикагель, оксид алюминия) с удельной поверхностью 50—500 м²/г и диаметром частиц в пределах 5—50 мкм, а также пористо-пористые материалы с толщиной нанесенного активного слоя 1—3 мкм. В некоторых случаях применяют химически модифицированные носители. Как правило, химической модификации подвергают только силикагель [225].

Детекторы. Решающим фактором, обусловившим развитие жидкостной хроматографии, было введение детекторов, позволяющих вести непрерывный контроль исследуемых соединений. В работах [367, 368] обсуждаются принципы действия, особенности практического применения детекторов в жидкостной хроматографии для анализа микропримесей и представлены характеристики чувствительности детекторов. В табл. IV.13 приведены основные типы детекторов, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Одним из первых появившихся детекторов с достаточной чувствительностью и универсальностью отклика был дифференциальный рефрактометр. По существу, рефрактометрические детекторы обеспечивают непрерывную запись изменений показателя преломления элюата на выходе из колонки. Почти всегда растворенное вещество в элюент имеют разные показатели преломления (разность Δn_D), поэтому с помощью рефрактометра можно практически детектировать любое вещество. Предел детектирования определяется разностью Δn_D и количеством растворенного вещества. Исследуемые вещества можно детектировать при концентрации 1 мкг/мл. Чувствительность можно повысить, если выбрать элюент с очень высоким или очень низким n_D .

В табл. IV.14 приведены показатели преломления органических жидкостей, используемых в жидкостной хроматографии.

В целом дифференциальные рефрактометры являются надежными детекторами с умеренной чувствительностью.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии чаще всего используют УФ-детектор и дифференциальный рефрактометр. Из-за большой чувствительности УФ-детектора нет необходимости иногда проводить измерения в максимуме поглощения. Так, с помощью детектора, работающего на длине вол-

Таблица IV.14. Показатели преломления обычно используемых подвижных фаз [225]

Подвижная фаза	Показатель преломления, (20 °C)	Подвижная фаза	Показатель преломления, (20 °C)
Метанол	1,33	Циклогексан	1,43
Метилформиат	1,34	Диметилформамид	1,43
Ацетонитрил	1,34	Диэтиленгликоль	1,45
Диэтиловый эфир	1,35	Хлороформ	1,45
n-Пентан	1,36	Циклогексанон	1,45
Ацетон	1,36	Тетрахлорид углерода	1,46
Этанол	1,36	Циклогексанол	1,46
Метилацетат	1,36	Трихлорэтилен	1,48
Этилацетат	1,37	Толуол	1,50
n-Гексан	1,38	Бензол	1,50
Изопропанол	1,38	Этилбензоат	1,51
Нитрометан	1,38	Пиридин	1,51
n-Гептан	1,39	Анизол	1,52
n-Бутиламин	1,40	Хлорбензол	1,53
Тетрагидрофуран	1,41	Фурфурол	1,53
Фуран	1,42	o-Дихлорбензол	1,55
Диоксан	1,42	Нитробензол	1,55
Дихлорметан	1,43	Сероуглерод	1,63

ны 254 нм, можно определять ароматические соединения, большинство альдегидов и кетонов.

ИФ-детекторы не являются приборами, универсальными по отклику, они очень селективны по отношению ко многим веществам. Кроме того, поскольку многие элюенты не поглощают в УФ-области, УФ-детекторы отличаются высокой чувствительностью в хроматографии с градиентным элюированием. УФ-детекторы практически не зависят от температуры, образцы в детекторе не разрушаются, а при сканировании по всему диапазону длин волн часто возможна идентификация элюируемых пиков по спектру. Таким образом, УФ-детектор имеет преимущества перед рефрактометром. Принципиальным недостатком УФ-детекторов является отсутствие универсального отклика, некоторые подвижные фазы являются непрозрачными по отношению к УФ-излучению в важной области длин волн. Вместо УФ-поглощения можно использовать УФ-флуоресценцию (УФФ). И хотя процессы являются идентичными, флуоресцентный вариант имеет два важных преимущества: более высокую чувствительность (на несколько порядков) и селективность, которая имеет большое значение для анализа элюатов и определения плохо разделенных веществ.

Фотометрические детекторы используют для измерения поглощения в видимой области спектра, поэтому большинство органических соединений перед определением необходимо превратить в окрашенные производные. Наиболее серьезными являются трудности, обусловленные низкими скоростями реак-

ций и значительным размыванием полос, которое может возникнуть при введении реагента.

Для решения аналитических задач применяют транспортно-ионизационные детекторы. В этом случае элюат из колонки попадает в «транспортёр» в виде движущейся металлической проволоки, цепи или ленты. Вместе с транспортёром элюат проходит через нагретую камеру, которую продувают азотом для удаления летучей подвижной фазы. Менее летучие исследуемые вещества остаются на металлическом транспортёре и переносятся в ионизационный детектор или подвергаются пиролизу, и в ионизационный детектор (аргонный, плазменный или электронного захвата) попадают продукты пиролиза.

Определение полиароматических углеводородов. Жидкостная хроматография (ЖХ) находит широкое применение для анализа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Впервые ЖХ была использована для определения ПАУ в 1934 г. Винтерштейном и Шином [14] при исследовании канцерогенных веществ, содержащихся в угольной смоле. Затем на протяжении многих лет жидкостную хроматографию использовали для выделения ПАУ из каменноугольной смолы, аэрозолей автомобильных выхлопных газов. Значительно позднее жидкостная хроматография была применена для разделения азотсодержащих гетероциклических углеводородов, некоторых первичных ароматических аминов и гетероциклических иминов.

В настоящее время опубликованы работы по анализу органических загрязнений воздуха с использованием жидкостной хроматографии и жидкостной хроматографии высокого давления. Для анализа бенз[а]пирена и других полиядерных ароматических углеводородов в воздухе металлургических заводов, заводов по производству асфальта применен метод ВЭЖХ с УФ-детектором [369]. Отбор проб осуществлялся на фильтры с последующей трехкратной экстракцией бензолом. В пробах воздуха, пыли, сажи, снега выявлено наличие антрацена, пирена, флуорантена, бенз[а]пирена и 3-метилхолантрена.

В работе [370] описан анализ ПАУ в воздухе с использованием жидкостной и тонкослойной хроматографии. В этой же работе указана возможность применения ультразвуковой экстракции ПАУ с серебряных мембран. Предложена методика [371] для анализа бенз[а]пирена в воздухе с использованием последовательного препаративного метода жидкостной хроматографии для отделения пятен ПАУ, мешающих определению бенз[а]пирена. Предложенный метод, по мнению авторов, является быстрым и чувствительным и рекомендуется как индикаторный на наличие бенз[а]пирена в воздухе.

В литературе появились работы по анализу ПАУ в пыли воздуха рабочей зоны. Пробы отбирают на фильтры из стеклоткани, затем экстрагируют ПАУ циклогексаном (ультразвуковая экстракция) [372]. Полученные экстракты анализируют методом ЖХ на колонках длиной 25 см, заполненных зорбаксом

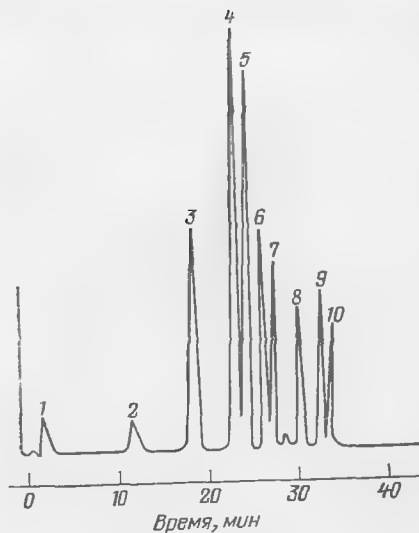


Рис. IV.16. Хроматограмма смеси полиароматических углеводородов, полученная при 50 °С на колонке (1 м×4 мм) с зорбаксом ODS (30 мкм) с градиентным элюированием (20—100% метанола в воде при повышении концентрации метанола со скоростью 2% в мин) и с применением УФ-детектора [290]:

1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — бифенил; 4 — фенантрен; 5 — антрацен; 6 — флуорантен; 7 — пирен; 8 — хризен; 9 — бенз[е]пирен; 10 — бенз[а]пирен.

ODS или микросорбom RP-18 [373—375], используя УФ- или флуориметрический детекторы. При этом показана возможность сочетания ЖХ с масс-спектрометрией.

Описан метод [376] определения бенз[а]пирена, выделенного из конденсата сигаретного дыма методом жидкостной хроматографии, на амберлите ХАД-2 с применением градиентного элюирования и последующего УФ-спектрофотометрирования. Содержание бенз[а]пирена в исследуемом конденсате сигаретного дыма составляло $0,96 \pm 0,02$ мкг/г. Примером разделения сложных смесей ПАУ могут служить хроматограммы, приведенные на рис. IV.16 и IV.17 [290]. Как видно из рисунков, получено хорошее разделение даже для таких трудноделимых соединений, как бенз[е]пирен и бенз[а]пирен, фенантрен и антрацен.

В работах [14, 290, 377, 378] подробно изложено применение жидкостной хроматографии для анализа ПАУ в воздухе, перечислены ПАУ, обычно определяемые в воздухе, указана их канцерогенная активность, описаны экстрагенты для выделения ПАУ из проб воздуха и наиболее популярные элюенты для их разделения. Так, для определения бенз[а]пирена в атмосферном воздухе 600 м³ воздуха аспирировали через полимерный фильтр на основе ацетилцеллюлозы [378]. Сконцентрированные на фильтре частицы аэрозоля, содержащие ПАУ, экстрагировали в течение 30 мин в ультразвуковой установке 30—50 мл бензола. Полученный экстракт упаривали в роторном испарителе до 1 мл и наносили на пластинку для ТСХ, покрытую оксидом алюминия (вторая степень активности по Брокману), для отделения ПАУ от сопутствующих примесей в системе растворителей петролейный эфир (низкая фракция) — диэтиловый эфир (20:1). Зону бенз[а]пирена и других ПАУ обнаруживали под действием УФ-излучения, удаляли с пластинки и экстрагировали 5 мл бензола. Полученный экстракт упаривали до объема 0,1—0,3 мл, добавляли 1 мл гексана и анализи-

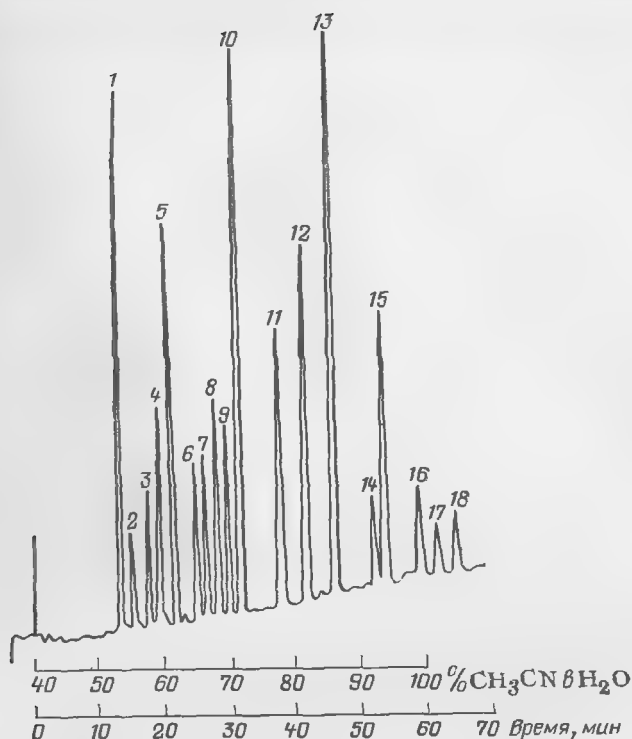


Рис. IV.17. Хроматограмма микропримесей ПАУ, полученная на колонке с видак 201 ТР с градиентным элюированием (40—100% ацетонитрила в воде при повышении концентрации ацетонитрила со скоростью 1% в 1 мин) и с УФ-детектором [290]:

1 — нафталин; 2 — аценафтилен; 3 — аценафтен; 4 — флуорен; 5 — фенантрен; 6 — антрацен; 7 — флуорантен; 8 — пирен; 9 — бенз[с]фенантрен; 10 — трифенилен; 11 — бенз[а]-антрацен; 12 — хризен; 13 — бенз[б]флуорантен; 14 — бенз[н]флуорантен; 15 — бенз[а]-пирен; 16 — бенз[а,н]антрацен; 17 — дибенз[а,н]антрацен; 18 — инден[1,2,3-с,д]пирен.

ровали на жидкостном хроматографе фирмы Джаско (Jasco) с УФ-детектором при длине волны 293 нм и давлении 3,0—4,0 МПа на колонке (25 см×4,5 мм) с силикагелем зернением 5 мкм. Скорость потока подвижной фазы (*n*-гексана) составляла 1,5 мл/мин.

В этих условиях бенз[а]пирен хорошо отделяется от других ПАУ. Предел обнаружения бенз[а]пирена составляет 1 нг/м³, что позволяет определять это канцерогенное вещество в атмосферном воздухе на уровне ПДК при относительной ошибке определения около 18%.

Основным преимуществом методики, позволяющим широко применять ее для анализа атмосферы в районах действия интенсивных антропогенных источников, являється применение для разделения ПАУ и сопутствующих им алифатических углеводородов гетероциклических соединений и других примесей

прямой фазы — силикагеля, что позволяет применять в качестве подвижной фазы гексан.

Определение ароматических аминов, амидов. Для анализа бензидина, 3,3-дихлорбензидина, аминобифенилов, 2,4-диаминотолуола, 2,4-диаминанизола в воздухе использована высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектором [379, 380]. Пробы воздуха отбирали на фильтры из стекловолна и силикагеля, а затем обрабатывали 0,2%-ным раствором триэтиламина в метаноле. Предел обнаружения 3 мкг/м³.

Определение диметилформамида проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке (25 см × 2,1 мм) с использованием лихросорба 10 sil 60 при 30 °C в потоке смесей растворителей гептан — хлороформ — метиловый спирт [62,5 : 30 : 7,5], содержащей 0,01%-ный раствор диэтиламина, с УФ-детектором [381].

Определение изоцианатов. Предложены методики [369, 382] для анализа изоцианатов в воздухе с предварительным их концентрированием в ловушку с раствором *N*-(4-нитробензил)-*N*-*n*-нитропропиламина в толуоле и разделением образовавшихся производных изоцианатов методом жидкостной хроматографии с обращенными фазами и использованием УФ-детектора. Предел обнаружения 0,14 мг/м³.

Определение формальдегида. Определение формальдегида в воздухе в присутствии других альдегидов проводят после превращения его в 2,4-динитрофенилгидразон — производное после предварительного накопления его на твердый сорбент [383—386] или жидкие поглощательные среды [387]. В качестве подвижных фаз использовали следующие элюенты: метанол — вода (80:20), ацетонитрил — вода (80:20), был применен УФ-детектор.

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография в тонком слое — вид жидкостной хроматографии, которая стала общепризнанным методом для разделения и анализа химических соединений различных классов. История развития и применение хроматографии в тонком слое подробно описаны в литературе [388—394]. Тонкослойная хроматография стала одним из методов, применяемых для анализа загрязнений воздуха [12, 14, 395].

НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА

В принципе в тонкослойной хроматографии можно использовать все неподвижные фазы, применяемые в колоночной хроматографии. Наиболее широко в ТСХ используют силикагель и оксид алюминия. Силикагель обладает высокой емкостью, инер-

тен по отношению к наиболее неустойчивым веществам, доступен. Адсорбенты для тонкослойной хроматографии получают в виде частиц размером 1—40 мкм. Для большинства аналитических разделений рекомендуют применять частицы размером 10—15 мкм [396]. Толщина слоя адсорбента, нанесенного на пластинку, составляет 100—300 мкм.

Силикагели разных партий имеют различные свойства: pH поверхности, распределение пор по размерам и удельную поверхность. Для ТСХ используют крупнопористые силикагели с удельной поверхностью 30—600 м²/г и диаметром пор 0,01—0,02 мкм. Они обладают полукристаллической структурой и относительно однородной поверхностью (4—5 гидроксильных групп на 0,01 мкм поверхности). Присутствием этих поверхностных гидроксильных групп можно объяснить селективные адсорбционные свойства силикагеля. Силикагель адсорбирует ненасыщенные, ароматические или полярные молекулы благодаря образованию водородных связей. При этом хроматографические свойства силикагеля изменяются в широком диапазоне в зависимости от метода его получения и термической обработки. Для получения воспроизводимых результатов следует знать диаметр пор и свойства поверхности силикагеля, а также стандартизировать его свойства.

Выпускаемые для тонкослойной хроматографии адсорбенты могут содержать добавки связующего (5—20% гипса или 2—5% крахмала), а также добавки флуоресцентного индикатора.

После силикагеля большое значение в ТСХ имеет оксид алюминия, на незакрепленном слое которого чаще всего проводят разделение примесей. В нашей стране и за рубежом выпускают несколько марок этого адсорбента (оксид алюминия кислый, нейтральный, основной с добавками и без них).

Реже в тонкослойной хроматографии используют такие адсорбенты, как диатомитовая земля (кизельгур G, целит 545) силикат магния и другие неорганические адсорбенты — измельченное пористое стекло, ионообменные смолы, а также органические сорбенты, например полиамиды, сефадексы, полиэтиленовый порошок под названием гостален S и др. [388].

Углеродные адсорбенты обладают отличными адсорбционными свойствами, но цвет исключает их применение в тонкослойной хроматографии из-за трудности детектирования. Многие зарубежные фирмы выпускают готовые пластинки из стекла или фольги с нанесенным на них слоем сорбента. В монографиях [388, 393] подробно описаны сорбенты для ТСХ и перечислены фирмы, выпускающие их, а также готовые для использования хроматографические пластинки. Возможно использование модифицированных адсорбентов [397]. Так, поверхность адсорбента может быть придана гидрофобность путем пропитки его минеральными маслами, жидкими парафинами, силиконовыми маслами. Модифицированная гидрофильная поверхность может быть получена при обработке пластинок с

силикагелем формамидом, диметилформамидом, гликолями, различными буферными растворами.

В семидесятых годах качество адсорбентов для тонкослойной хроматографии значительно улучшилось, появились теоретические работы по хроматографическому поведению растворителей, совершенствовались способы нанесения пробы на слой сорбента. Появился новый перспективный метод высокоэффективной ТСХ (ВЭТСХ). В этом методе используемый адсорбент (силикагель) отличается высокой дисперсностью (поры 0,006 мкм), обладает лучшими разделяющими и оптическими свойствами, чем обычные силикагели. На слоях адсорбента растворитель движется медленнее, поэтому для уменьшения длительности элюирования берут пластинки небольших размеров. Проба должна быть небольшой, так как иначе пластинка перегружается: если проба превышает 10 мкг, разделения достичь не удастся. Объем наносимой пробы во избежание растекания пятен должен быть менее 1 мкл, а диаметр наносимых пятен проб должен быть минимальным (<2 мм). Для нанесения проб используют микрошприц с микрометрическим винтом либо специальный платино-иридиевый капилляр [393]. В остальном в этом методе используют все приемы макро-ТСХ.

ПОДВИЖНАЯ ФАЗА

При выборе элюента для проявления хроматограмм исходят из элюирующей силы растворителей, которые в порядке возрастания этого свойства образуют элюотропный ряд. Для всех полярных соединений порядок изменения элюирующей силы примерно одинаков. Одним из способов выбора подвижной фазы является проведение так называемого пробного хроматографирования. Для этого два покровных стекла, сложенных вместе, помещают в суспензию адсорбента, например силикагеля в смеси хлороформ — метанол. Затем стекла извлекают, разделяют, высушивают, наносят на них 2 мкл 1%-ного раствора испытуемого образца и проявляют в растворителе с низкой элюирующей силой. После испарения растворителя пластинку помещают в камеру с парами иода для обнаружения исследуемых соединений.

Опыт повторяют несколько раз с растворителями возрастающей элюирующей силы до тех пор, пока значения R_f для исследуемых соединений не станут равным 0,3—0,8. Помимо соответствующей элюирующей силы подвижная фаза должна быть достаточно летучей и свободной от примесей.

Анализируемую пробу (2—10 мкл) наносят на пластинку в летучем растворителе на расстоянии 1,5 см от края пластинки. Растворитель должен быть неполярным, чтобы уменьшить размывание пятна на точке старта. Он также должен быть низкокипящим, так как до начала проявления должен испариться с пластинки. Пластинку с нанесенными пробами помещают в

камеру, содержащую соответствующую жидкую подвижную фазу, которая под действием капиллярных сил перемещается по слою адсорбента. При этом компоненты исследуемой смеси продвигаются через слой с различными скоростями, зависящими от адсорбционных коэффициентов компонентов смеси. После проявления пластинку из камеры извлекают и испаряют подвижную фазу. Положения разделенных зон на хроматограмме, если они не окрашены, определяют при наблюдении в УФ-свете или после опрыскивания ее подходящими реагентами. Положение исследуемых веществ на хроматограмме определяют, измеряя R_f :

$$R_f = \frac{\text{расстояние, пройденное веществом от точки старта}}{\text{расстояние, пройденное подвижной фазой от точки старта}}$$

R_f всех адсорбированных веществ меньше 1.

Другим способом, определяющим положение пятна на хроматограмме, является отнесение его к положению вещества сравнения x («свидетеля»). Положение исследуемого вещества R_x тогда выражается следующим отношением:

$$R_x = \frac{\text{расстояние, пройденное веществом от точки старта}}{\text{расстояние, пройденное веществом сравнения от точки старта}}$$

В отличие от R_f значения R_x могут быть больше 1.

На воспроизводимость значений R_f влияют качество и активность адсорбента, толщина слоя адсорбента, чистота подвижной фазы и насыщение ее паров в камере, температура окружающего воздуха, глубина слоя подвижной фазы и ее скорость, размер пробы, а также точность измерения центра пятна.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ТСХ

Анализ загрязнений воздуха методом тонкослойной хроматографии включает отбор проб из воздуха и последующий анализ на тонком слое адсорбента. Отбор проб осуществляют в жидкие поглотительные среды, на твердые сорбенты и различные фильтрующие материалы [9, 10, 14, 15, 146]. Специфика анализа примесей методом ТСХ позволяет непосредственно анализировать лишь малолетучие соединения. Для определения в воздухе легколетучих веществ их необходимо предварительно переводить в нелетучие производные, которые можно разделять на пластинке с помощью обычной ТСХ-техники.

Для определения токсичных примесей малолетучих соединений (например, сложных эфиров фталевых кислот, высокомолекулярных спиртов, ПАУ, пестицидов или полихлорбифенилов) анализируемый воздух можно пропускать над частью пластинки, покрытой слоем активного адсорбента [398]. Скопцентрированные таким способом примеси далее разделяют и

детектируют на этой же пластинке на слое силикагель — гипс, который был изолирован от потока воздуха в момент отбора пробы. Это позволяет избежать потерь исследуемых примесей, связанных с десорбцией их из концентратора. Аналогичным способом можно анализировать ПАУ, пропуская воздух через керамический фильтр, смонтированный в пластинку [399].

Уникальной особенностью анализа методом ТСХ является возможность использования многократного проявления, что позволяет концентрировать исследуемые пробы при низких значениях R_f .

ПРОЯВЛЕНИЕ ХРОМАТОГРАММ

Хроматограммы проявляют обычно методом восходящей хроматографии в закрытых камерах, размеры которых несколько превышают размеры пластинок. Более сложной является сэндвич-камера (с-камера), в которой покровная пластинка вместе с пластинкой, на которую нанесен адсорбент, образует небольшую внутреннюю камеру, что способствует хорошему ее насыщению. При использовании с-камеры пятна разделенных веществ меньше, а краевой эффект отсутствует.

Другие методы проявления, описанные ниже, используют реже из-за большой затраты времени и сложности применения в практических условиях, что уменьшает основное достоинство метода тонкослойной хроматографии — его простоту.

Нисходящее проявление по разрешающей способности и длительности проявления не имеет никаких преимуществ перед восходящим проявлением.

Круговое проявление используют для быстрого подбора подвижной фазы. В этом случае подвижную фазу вводят в центр пятна. При этом компоненты исследуемого образца перемещаются к краям пластинки в виде концентрических колец.

Горизонтальное проявление проводят в приборе, известном под названием «горизонтальная ВН-камера».

Непрерывное проявление позволяет улучшить разрешение медленно перемещающихся разделяемых веществ, так как при таком способе проявления отсутствует распознаваемый фронт растворителя. Одновременно с образцом следует хроматографировать вещество сравнения x и определять R_x .

Многократное проявление дает возможность проявить пластинку несколько раз в одном и том же растворителе, причем перед каждым очередным проявлением ее высушивают. Этот метод пригоден для медленно передвигающихся и плохо разделяемых соединений. Значение R_f в этом случае, обозначенное nR_f , можно получить из значения R_f после одного проявления (1R_f), используя выражение

$${}^nR_f = 1 - (1 - {}^1R_f)^n$$

где n — число проявлений.

Ступенчатое проявление используют для разделения смесей различной полярности.

Двумерное проявление используют для исследования сложных смесей. В этом случае исследуемый образец, нанесенный на пластинку, проявляется сначала обычным способом, а затем пластинку поворачивают под углом 90° и проявляют с другой подвижной фазой. Так, с помощью двумерной хроматографии проведено разделение алифатических и ароматических аминов на силикагеле F254. Приведены значения R_f для 28 аминов в различных системах растворителей [14]. При этом ароматические амины имеют $R_f=0,70$, алифатические — от 0 до 0,50. Разделение компонентов внутри каждой группы осуществляли методом двумерной ТСХ. Ароматические амины разделяли в тройной подвижной фазе: толуол — пиридин — хлороформ (8:1:1) и толуол — пиридин — пропанол (8:1:1), алифатические — в смеси метанол — 1%-ная уксусная кислота (4:1) и пропанол — 1%-ная уксусная кислота (4:1).

Многозональное проявление возможно в случаях, когда подвижная фаза, состоящая из нескольких растворителей различной полярности, расслаивается с образованием второго фронта растворителя, который богаче менее полярными компонентами.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПЯТЕН НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНКЕ

Разделенные на хроматограмме вещества детектируются при рассмотрении пластинки в УФ-свете при использовании ламп с эмиссионным максимумом при 365 и 254 нм или при опрыскивании пластинки химическими реагентами общего и специального назначения. Шталь [390] и Кирхнер [388] приводят соответственно 266 и 276 окрашивающих реагентов для проявления бесцветных пятен исследуемых веществ. Ниже приведены обнаруживающие реагенты общего и специального назначения, которые могут быть использованы при анализе загрязнений воздуха.

Реагенты общего назначения

1. Пары йода. Пластинку помещают в закрытую камеру, содержащую несколько кристаллов йода. Так как пары йода растворяются во многих органических соединениях, последние окрашиваются в коричневый цвет на слабо-желтом фоне сорбента. Для повышения чувствительности можно опрыскать пластинку 7,8-бензофлавоном (0,3 г реагента растворяют в растворе 95 мл этанола + 5 мл 30%-ной серной кислоты). При этом появляется интенсивное голубое окрашивание с нодом.

2. Бихромат — серная кислота. Растворяют 5 г бихромата натрия в 100 мл 40%-ной серной кислоты. После опрыскивания пластинку нагревают при 110°C . При этом многие органические вещества обнаруживаются в виде светло-голубых пятен на оранжевом фоне сорбента. Методика непригодна, если адсорбент содержит органические связующие, а также в случае, если подложка металлическая или пластмассовая.

3. Фосфорномолибденовая кислота. Опрыскивают пластинки 5%-ным раствором кислоты в изопропанол. После нагревания до 110°C появляются

темно-голубые пятна на желтом фоне сорбента. Обработка пластинки парами аммиака обесцвечивает фон пластинки. Окраска стабильна, и хроматограммы можно сохранять в течение нескольких лет.

4. Родамин В. Растворяют 50 мг красителя в 100 мл этанола. При обработке реактивом многие органические вещества дают розовато-лиловые пятна на розовом фоне, которые можно усилить, обдувая пластинку парами брома до обесцвечивания фона. При наблюдении пластинки в длинноволновом УФ-свете видны оранжевые флуоресцентные пятна на темном фоне.

5. Хлорид сурьмы(III) или (V). Опрыскивают пластинку 10—20%-ным раствором реагента в хлороформе или тетрахлориде углерода. После кратковременного нагревания до 110°C многие органические вещества дают пятна различного цвета на белом фоне. Цвет окрашенных зон может быть использован для характеристики определенных классов компонентов.

6. Вода. При орошении пластинки водой гидрофобные вещества проступают в виде опаловых пятен на полупрозрачном фоне.

Специфические реагенты

Ализарин, насыщенный раствор в спирте. Опрыскивают пластинку сначала раствором реактива, затем 25%-ным раствором гидроксида аммония. Для ослабления фона можно применить опрыскивание ледяной уксусной кислотой.

Применение. Обнаружение неорганических ионов, в том числе ионов бария, кальция, магния, тория, алюминия, титана, железа, цинка, лития, селена, серебра, ртути, свинца, меди, кадмия, висмута, хрома, марганца, кобальта, никеля, галлия, индия, бериллия, циркония, церия, скандия, палладия, платины, урана и редкоземельных элементов (пятна окрашены в цвета от фиолетового до красного).

л-Аминобензойная кислота, 5%-ный раствор в метаноле. Свежеприготовленный хлорцан: смешивают 20 мл 28%-ной суспензии хлорамина в воде, 20 мл 1 н. хлороводородной кислоты, 10 мл 10%-ного раствора цианида калия (осторожно, яд!).

Опрыскивают хроматограмму аминокислотой и обрабатывают парам хлорцана.

Применение. Обнаружение никотиновой кислоты (оранжевое пятно). Амид никотиновой кислоты дает оранжевое пятно.

Предел обнаружения: 0,1 мкг никотиновой кислоты.

Молибдат аммония (реактив Хейлса-Ишервуда), 0,5 г тетрагидрата молибдата аммония растворяют в смеси 5 мл воды, 1,5 мл хлороводородной кислоты и 2,5 мл хлорной кислоты. После охлаждения доводят объем раствора уксусной до 50 мл. Раствор готовят за сутки перед использованием. Стабилен около 3 недель.

Опрысканную пластинку помещают под инфракрасную лампу на расстоянии около 30 см, выдерживают 2 мин, после чего облучают 7 мин длинноволновым УФ-светом (360 нм).

Применение. Обнаружение фосфорорганических пестицидов, моно- и дифосфорных кислот.

Молибдат аммония — бензидин. а. Растворяют 2,0 г молибдата аммония в минимальном количестве 1 М хлороводородной кислоты и доводят объем раствора водой до 100 мл.

б. Растворяют 0,050 г бензидина в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании и при добавлении минимального количества воды. Добавляют 22,5 г тригидрата ацетата натрия и доводят объем раствора водой до 100 мл.

в. Смешивают 11,2 мл 57%-ной хлорной кислоты (не содержащей ингибиторов) и 50 мл уксусной кислоты, доводят объем раствора водой до 100 мл.

г. Растворяют 5,7 г персульфата аммония в минимальном количестве воды и доводят объем водой до 100 мл.

1. Опрыскивают пластинку раствором в и нагревают таким образом, чтобы температура поверхности через 15 мин достигла 250°C. Охлаждают, опрыскивают раствором а и через 3 мин раствором б. Фосфатные и тиофос-

фатные пестициды и родственные фосфорные кислоты дают голубые пятна на белом фоне.

2. Опрыскивают пластинку раствором *в* и нагревают так же, как в п. 1. Охлаждают, опрыскивают раствором *а* и через 3 мин раствором *б*. Фосфонатные и фосфатные пестициды, родственные тиосоединения и фосфорные кислоты дают голубые пятна на белом фоне. Ортофосфаты обнаруживаются обоими методами, однако дают голубые пятна и без применения реактива *в*. Органические фосфонаты первым способом обычно не обнаруживаются.

Применение. Обнаружение фосфорорганических соединений.

Предел обнаружения: менее 1 мкг.

Молибдат аммония — щавелевая кислота — хлорид олова(II). *а*. 1%-ный раствор молибдата аммония в 0,125 М серной кислоте.

б. Насыщенный раствор щавелевой кислоты.

в. 1%-ный раствор хлорида олова(II) в 10%-ной хлороводородной кислоте.

Опрыскивают пластинку последовательно растворами *а*, *б* и *в*.

Применение. Специфическое обнаружение силикатов.

Предел обнаружения: 0,006 мкг кремния.

Бром — иодид калия, 2%-ный раствор иодида калия в воде. Вещества разделяют на слое адсорбента, содержащем 1,5 г амилопектина в 28,5 г силикагеля С. После элюирования пластинку сушат 10 мин при 100 °С, охлаждают и обрабатывают парами брома. Избыток брома удаляют, обдувая пластинку холодным воздухом 2 мин. Затем опрыскивают раствором иодида калия.

Применение. Обнаружение нитрофенолов и галогензамещенных фенолов (темно-синие пятна).

Предел обнаружения: 0,025—0,1 мкг.

Нитрат кальция, 5%-ный раствор нитрата кальция в 95%-ном этаноле.

Опрысканные пластинки облучают УФ-светом.

Применение. Обнаружение дифениламина.

Сульфат церия(IV). Насыщенный раствор сульфата церия(IV) в 60%-ной серной кислоте.

Опрысканную пластинку нагревают 15 мин при 120 °С.

Применение. Обнаружение алкалоидов, гнибберелинов.

Хлоранил, 0,2%-ный раствор хлоранила (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинона) в монохлорбензоле.

Опрыскивают пластинку свежеприготовленным реактивом.

Применение. Обнаружение первичных и вторичных ароматических аминов.

Предел обнаружения: 0,01 мкг.

n-Диметиламинобензальдегид (модифицированный реактив): 1 г *n*-диметиламинобензальдегида растворяют в смеси 30 мл этанола, 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 180 мл бутанола.

Опрысканную пластинку нагревают 30 мин при 120 °С.

Применение. Обнаружение производных фенилкарбамида, карбаматов и гербицидов на основе карбамида.

Предел обнаружения: 0,2—0,4 мкг.

Дигидрохлорид диметил-*n*-фенилендиамина. *а*. 1,5 г дигидрохлорида *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина растворяют в смеси 128 мл метанола, 25 мл воды и 1 мл уксусной кислоты.

б. 0,5 г диамина растворяют в свежеприготовленном растворе 1 г натрия в 100 мл этанола.

Применение. Обнаружение органических пероксидов (реактив *а* дает пурпурно-красные пятна), хлорированных пестицидов (опрысканную реактивом *б* пластинку опрыскивают водой и 1 мин облучают УФ-светом; получаются пятна от грязно-фиолетового до зеленого цвета).

Предел обнаружения: менее 0,5 мкг пестицидов, 0,1 мкг пероксидов.

Дифениламин, 1%-ный раствор дифениламина в 95%-ном этаноле.

Опрысканную пластинку облучают коротковолновым УФ-светом.

Применение. Обнаружение хлорированных пестицидов.

Предел обнаружения: 0,5 мкг.

Дифениламин — хлорид цинка, в 100 мл ацетона растворяют 0,5 г дифениламина и 0,5 г хлорида цинка. Высушенную пластинку опрыскивают реактивом и нагревают 5 мин при 200 °С.

Применение. Обнаружение хлорированных пестицидов.

Предел обнаружения: 1—5 мкг.

Дитизон, 0,01%-ный раствор дитизона в тетрахлориде углерода или хлороформа.

Опрыскивают пластинку реактивом, рассматривают появившиеся пятна, затем опрыскивают 25%-ным раствором аммиака и наблюдают изменение окраски пятен.

Применение. Обнаружение нонов тяжелых металлов, солей олова и органических соединений, ртутьсодержащих органических фунгицидов (для обнаружения используется, 0,5%-ный раствор реактива).

Предел обнаружения: 0,5—20 мкг фунгицидов.

Реактив Драгендорфа по Тису и Ройтеру; 2,6 г карбоната висмута и 7,0 г иодида натрия растворяют в 25 мл кипящей ледяной уксусной кислоты, оставляют на 12 ч и после этого фильтруют, чтобы отделить ацетат натрия. Исходный раствор (хранить в темной склянке!) готовят, добавляя к профильтрованному раствору 8 мл этилацетата. Раствор для опрыскивания: смесь исходного раствора с уксусной кислотой и этилацетатом (1:2, 5:6).

Применение. Обнаружение алкалоидов.

Реактив Драгендорфа (модификация Мунье). а. 17 г основного нитрата висмута и 200 г винной кислоты растворяют в 800 мл воды.

б. 160 г иодида калия растворяют в 400 мл воды. Для опрыскивания используют раствор, содержащий 25 мл смеси реактивов а и б и 50 г винной кислоты на 250 мл воды; этот раствор стабилен в течение недели; исходный раствор можно хранить более месяца.

Применение. Обнаружение алкалоидов, циклогексилламинов, полиэтиленгликолей и их производных, системных фунгицидов.

Предел обнаружения: 0,25—1,0 мкг.

Флуорескамин — ледяная уксусная кислота, 0,1%-ный раствор флуорескамина в ледяной уксусной кислоте.

Применение. Реактив для специфичного обнаружения ароматических аминов.

Предел обнаружения: наномоли.

Реактив Фолина—Сиокалто. а. В 70 мл воды растворяют 10 г вольфрамата натрия и 2,5 г молибдата натрия, добавляют 5 мл фосфорной кислоты и 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты, кипятят с обратным холодильником 10 ч, добавляют 15 г сульфата лития, 5 мл воды и одну каплю брома. Снова кипятят с обратным холодильником 15 мин, охлаждают и доводят объем раствора до 100 мл. Полученный раствор не должен иметь зеленой окраски.

б. 20%-ный раствор карбоната натрия.

Опрыскивают пластинку раствором б, слегка подсушивают и опрыскивают смесью реактива а с водой (1:3).

Применение. Обнаружение фенолов, фенольных карбоновых кислот. 8-Гидроксихинолин, 10%-ный раствор 8-гидроксихинолина в этаноле, насыщенном аммиаком.

Применение. Обнаружение нонов молибдена, цинка, марганца, кобальта, железа, галлия, хрома, никеля, алюминия, щелочноземельных элементов.

Иодоplatинат, смесь 5 мл 10%-ного раствора хлорида платины и 250 мл 2%-ного раствора иодида калия.

Применение. Обнаружение алкалоидов и других азотсодержащих соединений, водорастворимых витаминов.

Предел обнаружения (на оксиде алюминия): 0,01 мкг витамина В₁, 0,20 мкг витамина С, 0,40 мкг никотиновой кислоты, 2,0 мкг биотина, 2 мкг холинхлорида.

Малахитовый зеленый. а. В 10 мл воды растворяют 1 г гидроксида калия и доводят объем раствора 95%-ным этанолом до 100 мл.

б. 1 мл насыщенного раствора оксалата малахитового зеленого в ацетоне растворяют в смеси 51 мл воды, 45 мл ацетона и 4 мл буферного раствора с $pH=7$.

Пластинку опрыскивают раствором а и нагревают 5 мин при 150 °С, охлаждают, промывают ацетоном, чтобы удалить органические остатки, опрыскивают раствором б.

Применение. Обнаружение органических пестицидов, содержащих сильфитную группу.

а-Нафтиламин, в 100 мл этанола растворяют 1 г α-нафтиламина.

Применение. Обнаружение 3,5-динитробензоатов, 3,5-динитробензамидов, хлорированных пестицидов.

п-Нитроанилин (диазотированный). а. 1 г п-нитроанилина растворяют в 200 мл 2 н. хлороводородной кислоты.

б. 5%-ный раствор нитрита натрия.

Раствор б при перемешивании добавляют к 10 мл раствора а до полного обесцвечивания. Полученной смесью опрыскивают пластинки. Окраску многих пятен можно усилить, опрыскивая пластинки раствором карбоната натрия. Если проводят обнаружение пластификаторов, пластинку сначала опрыскивают 0,5 н. этанольным раствором гидроксида калия и нагревают 15 мин при 60 °С, а затем опрыскивают диазотирующим раствором.

Применение. Обнаружение фенолов, пластификаторов, катехоламинов.

Предел обнаружения: 0,5 мкг катехоламинов.

Феррицианид калия — хлорид железа(III). а. Раствор, содержащий 0,2% феррицианида калия и 0,01% гексагидрата хлорида железа(III) в 2 н. хлороводородной кислоте.

б. Смесь 0,1 М растворов хлорида железа и феррицианида калия (1:1).

Применение. Обнаружение: с помощью раствора а — 2,4-динитрофенилгидразонов; скорость развития и изменения окраски зависит от соединения; с помощью раствора б — ароматических аминов.

Иодовисмутат калия. а. В 80 мл воды растворяют 1,7 г нитрата висмута и 20 г винной кислоты.

б. В 40 мл воды растворяют 16 г иодида калия.

в. Смешивают растворы а и б (1:1).

г. В 50 мл воды растворяют 10 г винной кислоты и добавляют 10 мл раствора в.

Пластинку опрыскивают раствором г и обрабатывают парами брома.

Применение. Обнаружение фунгицидов.

Предел обнаружения: 0,25—0,6 мкг.

Пирокатехиновый фиолетовый (пирокатехинсульфоталеин), в 100 мл этанола растворяют 100 мг пирокатехинового фиолетового.

Пластинку облучают УФ-светом 20 мин, после чего опрыскивают реактивом.

Применение. Обнаружение оловоорганических соединений.

Резорцин — серная кислота. а. 20%-ный раствор резорцина в этаноле (с добавкой хлорида цинка).

б. 4 н. серная кислота.

1. Опрыскивают пластинку раствором а, нагревают 10 мин при 150 °С, опрыскивают раствором б и нагревают 20 мин при 120 °С, затем опрыскивают 40%-ным раствором гидроксида калия.

2. Опрыскивают пластинку смесью равных объемов растворов а и б и нагревают 10 мин при 120 °С. Затем охлаждают и обрабатывают парами аммиака.

Применение. Обнаружение пластификаторов (эфиры фталевой кислоты).

Нитрат серебра, 1%-ный раствор нитрата серебра в 3 н. азотной кислоте.

Опрыскивают пластинку, сушат ее 5 мин при 80 °С и подвергают действию дневного света 10—15 ч.

Применение. Обнаружение гербицидов.

Нитрат серебра — бромфеноловый синий. а. 0,5%-ный раствор нитрата серебра в этаноле.

б. Раствор, содержащий 0,2% бромфенолового синего и 0,15% нитрата серебра в смеси этанол—этилацетат (1:1).

Пластинку опрыскивают раствором а, высушивают 5 мин при 100°C, затем опрыскивают раствором б и сушат 10 мин при той же температуре.

Применение. Обнаружение хлорированных пестицидов, карбоксина и других фунгицидов.

Нитрат серебра — формальдегид. а. 0,05 н. раствор нитрата серебра.

б. 37%-ный раствор формальдегида.

в. 2 н. раствор гидроксида калия.

г. Смесь концентрированной азотной кислоты с 30%-ным раствором пероксида водорода (1:1).

Пластинку опрыскивают раствором а, высушивают, опрыскивают раствором б и затем еще влажную пластинку опрыскивают раствором в. Сушат 30 мин при 130—135°C, охлаждают, опрыскивают раствором г и оставляют на свету или облучают УФ-светом.

Применение. Обнаружение пестицидов.

Нитрат серебра — феноксиэтанол, растворяют 0,1 г нитрата серебра в 1 мл воды, добавляют 10 мл 2-феноксиэтанола, доводят объем смеси до 200 мл уксусом и добавляют 3 капли 30%-ного раствора пероксида водорода.

Опрыскивают пластинку, сушат ее 5 мин под тягой при комнатной температуре и 15 мин при 75°C. Далее ее облучают УФ-светом в течение минимально необходимого промежутка времени, контролируя время появления пятен по стандартам (не более 15 мин для силикагеля и 50 мин для оксида алюминия). Пластинки необходимо предварительно промыть, чтобы удалить мешающие определению хлориды.

Применение. Обнаружение хлорированных пестицидов.

Предел обнаружения: 0,01—0,1 мкг.

Нитропруссид натрия — ацетальдегид. а. 5%-ный раствор нитропрусида натрия в 10%-ном уксусном альдегиде.

б. 1%-ный раствор карбоната натрия.

Пластинку опрыскивают смесью растворов а и б (1:1).

Применение. Обнаружение вторичных ароматических аминов, а также морфолина и диэтанолamina.

Хлорид олова(II). а. В 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты растворяют 5 г хлорида олова(II) и доводят объем раствора водой до 35 мл.

б. 1%-ный раствор β-нафтола в 2 н. растворе гидроксида натрия.

Сухую пластинку опрыскивают раствором а, обрабатывают оксидами азота и опрыскивают раствором б.

Применение. Обнаружение спиртов в виде 2,4-динитробензоатов.

Предел обнаружения для метанола 0,04 мкг.

4-(2-Тиазолилазо)резорцин, 0,1%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

Опрысканную пластинку обрабатывают 30 мин парами аммиака и высушивают 30—45 мин в токе воздуха при 40°C.

Применение. Обнаружение ионов никели, меди, кобальта.

Предел обнаружения: 0,01—0,02 мкг.

Тимол — серная кислота. а. 20%-ный раствор тимола в этаноле.

б. 4 н. серная кислота.

Пластинку опрыскивают раствором а и нагревают 10 мин при 90°C, затем опрыскивают раствором б и нагревают 10—15 мин при 120°C.

Применение. Обнаружение пластификаторов.

о-Толуидин, 0,5%-ный раствор в этаноле (о-толуидин можно заменить о-дианизидином).

Опрысканную пластинку высушивают и облучают коротковолновым УФ-светом.

Применение. Обнаружение хлорированных пестицидов.

Предел обнаружения: 0,5—1 мкг.

Следует отметить, что приведенные данные по пределам обнаружения относительны, так как с увеличением значения R_f чувствительность может снижаться, поскольку пятно расплывается и концентрация на единицу площади будет меньше.

Количественную оценку разделенных соединений проводят непосредственно на слое адсорбента или после их вымывания из слоя.

На результаты количественного определения большое влияние оказывает техника нанесения пробы на тонкий слой адсорбента, которая выполняется с помощью микрошприца или калиброванной микропипетки с оттянутым концом. Одной из причин ошибок является втягивание пробы обратно в кончик иглы шприца [388]. Для нанесения пробы на пластинку необходимо использовать по возможности иглу с тонким концом, а также смазывать ее силиконом.

Ошибка зависит и от природы адсорбента. Так, для силикагеля она может составлять 6,8%, для полиэтиленаминцеллюлозы — 13,7% [388]. При нанесении пробы важно не нарушить слоя адсорбента, так как это приводит к искажению формы пятна. При этом элюирование важно проводить в одинаковых условиях и одним и тем же растворителем, чтобы избежать незначительных изменений условий, которые могут оказать влияние на результаты. Оптимальным растворителем для количественного определения считают однокомпонентный растворитель со значениями R_f исследуемого соединения от 0,25 до 0,75.

Вопросы теории количественной тонкослойной хроматографии освещены в монографиях [388—393, 400]. В 1954 г. Кирхнер и др. первыми применили ТСХ для количественного анализа. Эти авторы показали, что тонкослойную хроматографию можно использовать как аналитический метод, и если условия анализа тщательно стандартизированы, то надежность метода достаточно велика.

При проведении прямого количественного анализа следует руководствоваться следующими рекомендациями [388, 392]:

1. На пластинку должны быть нанесены одинаковые объемы проб и стандартов.

2. Для приготовления проб и стандартов необходимо пользоваться одним растворителем.

3. Пробы и стандарты следует хроматографировать на одной пластинке во избежание ошибок, связанных с изменением в толщине слоя.

4. Концентрации исследуемых образцов и стандартов должны быть близкими. Наиболее точные результаты получают на количествах пробы, которые соответствуют нижнему пределу обнаружения.

5. Расстояние, пройденное стандартами и образцами, должно быть идентичным.

Для полуколичественного определения может быть применен метод визуального сравнения. Это быстрый метод; не требует специального оборудования; точность его $\pm 20\%$. Количе-

ственный анализ по площади пятна более трудоемок, однако он объективнее и позволяет получать результаты измерения площади пятна с точностью 5—10%. Площади пятен измеряют планиметром, взвешивают копии пятен на кальке или на фотографии. Главным источником ошибок является определение границ пятна. Количество вещества в пятнах находят по зависимости массы вещества от площади пятна, найденного для стандартных растворов.

При количественном анализе методом денситометрии измеряют интенсивность окраски пятна. Метод включает сканирование хроматограммы в проходящем или отраженном свете, который затем попадает в фотоумножитель. Разность в интенсивности падающего и проходящего или отраженного света в виде электрического сигнала регистрируется на графике. Высота пика является мерой интенсивности пятна. Соотношение между площадью пика и массой вещества в пятне получают, например, умножением высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты, или используя интегратор. При использовании денситометрии точность измерения площади пятна может составлять 2—5%.

После извлечения исследуемых веществ с адсорбента можно проводить их количественный анализ другим методом, например, с помощью спектрофотометрии. Такие исследования могут проводиться также с целью идентификации анализируемых примесей или дальнейшего разделения веществ (газовая хроматография) для более детальной интерпретации состава пробы.

Для спектрофотометрического анализа вещество вымывают соответствующим растворителем, добавляют, если нужно, окрашивающий реагент и проводят измерение. Ошибки определения вызываются главным образом загрязнением исследуемых проб, растворителя и адсорбента, неполным извлечением анализируемых соединений. Так как примеси поглощают в основном в УФ-области спектра, определение исследуемых веществ лучше проводить в видимой части спектра. Пределы обнаружения исследуемых соединений с применением оптических методов детектирования зависят от ряда факторов, в том числе и от природы соединений, и изменяются в широких пределах. Так, при измерении флуоресценции минимально определяемые количества веществ составляют 0,05—10 мкг. Анализ сложной смеси может потребовать повторного разделения. В этом случае первой ступенью является грубое фракционирование соединений пробы с различными функциональными группами методом адсорбционной хроматографии в тонком слое. Затем разделенные зоны вещества, соскабливают, удаляют с адсорбента и разделяют методами газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Иногда применяют обратную методику — исследуют газохроматографические фракции методом ТСХ [388]. Для этого

пластинку для ТСХ помещают на расстояние 1 мм от выходного отверстия газового хроматографа, к отверстию прикрепляют иглу шприца. Движение пластинки запрограммировано таким образом, чтобы индивидуальные пробы из газового хроматографа наносились на различные части пластинок. Нанесенные образцы хроматографируют обычным способом. Таким образом, разделенные вещества характеризуются по времени удерживания, а также по R_f и цветным реакциям на пластинке. Однако эффективность переноса вещества от газового хроматографа на пластинку для ТСХ обычно составляет 30—80% [388].

При использовании инфракрасной спектроскопии зону вещества, подлежащую исследованию, соскабливают микрошпателем, помещают в канал иглы шприца над слоем порошка бромид калия и утрамбовывают. Бромид калия служит фильтром, задерживающим прохождение мелкого силикагеля через иглу. Стекланный шприц вместимостью 1 мл заполняют ацетоном, соединяют с иглой и вещество элюируют по каплям на слой измельченного и высушенного порошка бромида калия массой 10 мг. Перед добавлением каждой капли растворителю дают полностью испариться. Для перевода адсорбированного вещества из силикагеля на бромид калия обычно достаточно 20 капель. Полученный порошок бромида калия с исследуемым веществом перемешивают микрошпателем и таблетируют (диаметр 1,5 мм).

Для получения масс-спектра исследуемого вещества десорбированный раствор вводят шприцем через прокладку непосредственно в устройство для ввода образца в масс-спектрометр. Сочетание ТСХ и масс-спектрометрии использовано при определении полициклических ароматических углеводородов, так как определение их только хроматографическими методами малоэффективно из-за мешающего влияния сопутствующих примесей. Способность ПАУ к сублимации делает перспективным их масс-спектрометрическое исследование после предварительного анализа на ТСХ-пластинках.

ТОКСИЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Полициклические ароматические углеводороды

Состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в твердых частицах дыма асфальта исследуют методами тонкослойной и колоночной хроматографии, флуориметрии, газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [401]. Дым улавливают на фильтр из стекловолокна диаметром 3,8 см при скорости аспирирования 1,9 л/мин в течение 1 ч. Хлороформный экстракт хроматографируют на оксиде алюминия в системе растворителей циклогексан — ацетон — эфир

(60:30:5). Полученные зоны ПАУ снимают с пластинки, элюируют метанолом, центрифугируют, фильтруют и после упаривания 20 мкл экстракта хроматографируют на колонке (25 см×4,6 мм), заполненной зорбаксом ODS при давлении 12—14 МПа, скорости элюирования 0,8—0,9 л/мин. В качестве подвижной фазы используют 96%-ный раствор метанола. Для идентификации выделенных ПАУ снимают спектры их флуоресценции и проводят газохроматографический анализ с программированием температуры до 250 °С на капиллярной колонке длиной 34 м, содержащей неподвижную фазу OV-101. В работе [402] рассмотрена возможность определения ПАУ в атмосферном воздухе с использованием тонкослойной и газожидкостной хроматографии. Эффективным методом количественного анализа ПАУ авторы считают газовую хроматографию на стеклянных капиллярных колонках с использованием пламенно-ионизационного и электронно-захватного детектора, а для идентификации — применение масс-спектрометрии. Максимальное содержание бенз[а]пирена в атмосферном воздухе, по данным этих авторов, составляло 10^{-3} нг/м³.

При определении ПАУ в объектах окружающей среды [403—404] исследовано предварительное их фракционирование в тонком слое алюминия. Идентификацию проводят по ряду наиболее интенсивных линий в спектрах флуоресценции и фосфоресценции ПАУ, а количественный анализ — методом добавок и комбинированным методом добавок и внутреннего стандарта. Чувствительность определения для ряда ПАУ составляла от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ г/мл, погрешность метода $\pm 10\%$. Метод является высокочувствительным, селективным, но трудоемким.

Для анализа бенз[а]пирена в воздухе имеется стандартная методика [7], основанная на измерении относительной интенсивности люминесценции бенз[а]пирена и других ПАУ при температуре —196 °С после предварительного разделения исследуемых ПАУ в тонком незакрепленном слое оксида алюминия. Отбор проб осуществляют на фильтры АФА-В-10. Предел обнаружения бенз[а]пирена $0,5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл.

Гликоли

Для определения этиленгликоля и метакриловой кислоты в воздухе предложена методика их разделения на пластинках силифол без люминесцентных добавок в системе растворителей хлороформ — этанол (4:1) [405]. Обнаруживают пятна при опрыскивании 0,1%-ным раствором периодата калия и бензидином. Полученные значения R_f составляют 0,18 и 0,65 соответственно для этиленгликоля и метакриловой кислоты. Предел обнаружения на пластинке составляет 1 мкг для каждого соединения. Для поглощения из воздуха используют специальные сорбционные трубки при скорости аспирирования

2 л/мин. Водные смывы с трубок концентрируют упариванием при 80—90 °С, растворяют в 0,5 мл этанола и наносят на пластинку для проявления. Предел обнаружения при протягивании 10 л воздуха составил 1 мг/м³.

Определение этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля в воздухе проводили на оксиде алюминия в системе растворителей хлороформ — метанол (9 : 1) [406]. Для обнаружения зон гликолей использована реакция их комплексообразования с иодом и последующее проявление 1%-ным раствором крахмала. Значение R_f для указанных гликолей составляет $0,23 \pm 0,02$; $0,41 \pm 0,03$ и $0,53 \pm 0,02$. Предел обнаружения на пластинке составляет 2—7 мкг.

Альдегиды

Для определения формальдегида в воздухе использован метод тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол или на силикагеле КСК, закрепленном крахмалом, после перевода формальдегида в нелетучее производное. Открываемый минимум формальдегида на пластинке 0,02 мкг. Как указывают авторы работы [407], метод может быть использован и для определения формальдегида в воде, почве, биоматериалах.

Для определения акролеина в воздухе при санитарном контроле рекомендован стандартный метод [7], основанный на переводе акролеина в нелетучее производное с *m*-фенилендиаминном и выделении полученного соединения на тонком слое силикагель — гипс или на пластинках силуфол.

Значения R_f акролеина, полученные в разных системах растворителей, следующие: диметилформамид — бензол (1 : 2) — 0,7; этиловый эфир — хлороформ (1 : 4) — 0,7; тетрагидрид углерода — этиловый спирт (1 : 5) — 0,34; этиловый спирт — хлороформ (4 : 1) — 0,34.

Количественное определение акролеина проводили измерением интенсивности флуоресценции с использованием желтого фильтра. Предел обнаружения 0,1 мкг акролеина в 5 мл элюата. Метод специфичен в присутствии других алифатических альдегидов, кетонов, оксидов азота. Отбор проб проводят в поглотительные приборы с 0,25%-ным раствором гидроксилamina.

Фенолы

Методика для анализа фенола, фурфурола и фурилового спирта в воздухе [408] основана на хроматографировании этих соединений на пластинках силуфол в системе растворителей *n*-гексан — хлороформ — уксусная кислота (6 : 3 : 1) с последующим обнаружением зон локализации в парах иода или серной кислоты. Значения R_f составляют 0,20, 0,28 и 0,38 соответственно для фурилового спирта, фенола и фурфурола. Количественное определение проводили по измерению площади

пятна или спектрофотометрическим анализом полученных элюатов. Предел обнаружения 0,5—1 мкг. Отбор проводят на 2 г силикагеля, помещенного в гофрированную трубку.

В качестве стандартного метода для отдельного определения фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов в воздухе рекомендуется высокочувствительный селективный метод [7], основанный на получении азокрасителей при взаимодействии с *п*-нитрофенилдиазонием в щелочной среде с последующим разделением их хлороформных экстрактов в системе растворителей бензол—метанол—диэтиламин (10:1,5:1). Полученные значения R_f составляют 0,20, 0,26, 0,33 и 0,95 соответственно для фенола, *м*-, *о*- и *п*-крезола.

Предел обнаружения элюатов 0,1—0,3 мкг. Для поглощения крезолов из воздуха используют поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащий 0,01 н. раствор гидроксида натрия.

Сложные эфиры

Для анализа фталатных пластификаторов использован метод тонкослойной хроматографии [409], основанный на их разделении в тонком слое силикагеля КСК, закрепленного гипсом, с использованием следующих систем растворителей: изоктан—этилацетат (9:1), бензол—этилацетат (95:5), дибутиловый эфир—гексан (8:2) или метиленхлорид. Для обнаружения фталатов пластинку опрыскивают 20%-ным раствором резорцина, 4 н. раствором серной кислоты и 40%-ным раствором щелочи. Количественное определение проводят измерением интенсивности флуоресценции щелочных растворов элюатов. Пределы обнаружения для фталатов составляют 5—7 мкг. Накопление фталатов из воздуха проводят в поглотительные пробирки с пористой пластинкой, наполненные этанолом.

Для определения *о*-, *м*- и *п*-трикрезилфосфата и трифенилфосфата описана стандартная методика [7], основанная на омылении трикрезилфосфата и трифенилфосфата щелочью, сочетании полученного фенола и изомеров крезола с диазотированным *п*-нитроанилином в щелочной среде и последующем разделении этой смеси на пластинках силуфол в системе растворителей бензол—метанол—диэтиламин (10:1,5:1). Предел обнаружения эфиров—0,3 мкг. Отбор проб проводят в этиловый спирт.

Методика для анализа бутилового эфира акриловой кислоты основана на его переведении в нелетучее ацетатпроизводное в процессе поглощения с последующим проявлением на ТСХ-пластинке в системе бензол—метанол (4:1). Минимально определяемое количество бутилакрилата при опрыскивании пластинки 0,025%-ным раствором дитизона в тетрахлориде углерода составляет 0,2 мкг [410].

Методики для анализа фосфорорганических и хлорорганических ядохимикатов, карбаматов и дитиокарбаматов, гербицидов и других ядохимикатов подробно изложены в монографии [411]. В нашей стране разработаны и применяются на практике стандартные методы анализа ядохимикатов в воздухе с помощью тонкослойной хроматографии [7]. Они являются нормативным документом при санитарном контроле воздуха рабочей зоны. Для улавливания паров и аэрозолей пестицидов из воздуха чаще всего используют комбинированную систему отбора проб, состоящую из фильтра и ловушки с адсорбентом или органическим растворителем [412—415]. Для экстракции пестицидов с фильтров применяют *n*-гексан, ацетон, петролейный эфир, бензол, а также тетрагидрид углерода, диэтиловый эфир и др. Полученные экстракты, как правило, концентрируют упариванием до 0,2—0,5 мл и подвергают хроматографическому разделению на пластинке. При этом следует учесть, что температура и продолжительность нагревания экстракта имеет существенное значение, так как при длительном нагревании может произойти термическое разрушение исследуемых пестицидов. Особенно это относится к фосфорорганическим ядохимикатам.

Другие органические соединения

Анализ микроконцентраций триэтиламина в воздухе методом тонкослойной хроматографии [416] проводят на слое силикагеля КСК, закрепленном гипсом, в системе растворителей ацетон — вода — уксусная кислота (19:3:0,5). Для обнаружения зоны триэтиламина применяют пары иода. Предел обнаружения 0,9 мкг. Количественный анализ осуществляют по площади пятен. Для отбора проб применяют поглощательные сосуды с пористой пластинкой, наполненные 0,01%-ным раствором хлороводородной кислоты для образования нелетучей соли триэтиламина в процессе поглощения.

Анализ метилртутных соединений проводят на закрепленном слое силикагеля в системе растворителей петролейный эфир — ацетон (9:1) с последующим количественным определением элюатов методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии [417].

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Метод бумажной хроматографии очень близок к методу ТСХ, однако ему присущи два недостатка: низкая скорость разделения и малая адсорбционная емкость. Так же, как и в ТСХ, разделение основано на распределительном и ионообмен-

ном механизмах, бумагу импрегнируют твердыми адсорбентами, жидкими стационарными фазами и ионообменными смолами. Метод довольно прост, не требует дорогостоящего оборудования. Разделение на бумаге проводят в сосуде с крышкой нисходящим и восходящим способами. Так же, как и в ТСХ, в камере содержится вся хроматографическая система, кроме детектора и регистратора. Способ нанесения проб в бумажной хроматографии аналогичен нанесению проб в ТСХ. На линии старта, на расстоянии 15 мм от края бумаги, наносят исходное положение карандашом, а затем в эту точку наносят образец в подходящем летучем растворителе. Пробы в виде концентрированных пятен наносят шприцем или микропипеткой.

Элюент в бумажной хроматографии подбирают, исходя из природы неподвижной фазы. Если бумага импрегнирована органической жидкостью, то преобладает распределительный механизм разделения. Если бумага импрегнирована адсорбентом, то преобладает адсорбционный механизм и выбор элюента осуществляют так же, как и в ТСХ (чем более полярна элюент, тем больше R_f определяемого соединения). При нанесении на бумагу полиамидных смол разделение проходит по ионообменному механизму, в качестве элюента используют воду или смеси воды с полярными органическими соединениями. На чистой бумаге элюентом чаще бывает смесь воды и органических соединений. Чем выше растворимость определяемых соединений, тем больше их подвижность и выше значение R_f . Универсальным элюентом для бумажной хроматографии является смесь растворителей уксусная кислота — *n*-бутанол — вода (1:4:5). Рекомендуемые системы растворителей, расположенные от наиболее полярных до наименее полярных, представлены в табл. IV.15.

Бумага, используемая для хроматографирования, состоит из пучков волокон целлюлозы, молекулы которой соединены между собой водородными связями. Влияние воды, по-разному удерживаемой в волокнах целлюлозы, на разделение не изучено.

Для анализа загрязнений воздуха у нас в стране широко известна хроматографическая бумага ленинградская «медленная» и «быстрая». Скорость движения растворителя на бумаге определяется временем прохождения фронта смеси растворителей *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5) вдоль полосы бумаги длиной 35 см по методу «нисходящей» хроматографии: 1) «быстрая» — 1—10 ч, «средняя» — 10—15 ч, «медленная» — 16 ч.

Разделение в бумажной хроматографии проводят двумя методами: восходящим — за счет капиллярных сил и нисходящим — за счет сил тяготения. Эффективность разделения восходящим методом разделения ограничена, так как элюент поднимается не выше 20—25 см. Нисходящее хроматографирование целесообразно применять при разделении веществ с низки-

Таблица IV.15. Рекомендуемые системы растворителей [418]

Растворители	Соотношение по объему
Уксусная кислота — вода	15 : 85
Пропанол — аммиак — вода	9 : 1 : 2
Бутанол — уксусная кислота — вода	4 : 1 : 5
Фенол — вода	Первый растворитель насыщен вторым
Бутанол — 1,5 н. раствор NH_3	1 : 1
Этилацетат — вода	Первый растворитель насыщен вторым
Бутилацетат — вода	То же
Формамид/хлороформ*	Второй растворитель насыщен первым
Формамид/бензол — метиленхлорид	Первый растворитель насыщен вторым. Состав подвижной фазы изменяется от 1 : 9 до 9 : 1 в зависимости от природы анализируемых соединений
Формамид/бензол	Второй растворитель насыщен первым
Вода — уксусная кислота/тетрахлорид углерода	5 : 3 : 10
Формамид/бензол — циклогексан	Второй растворитель насыщен первым
Диметилформамид/циклогексан**	Второй растворитель насыщен первым
Керосин/метанол — бутанол — вода	80 : 5 : 15 — метод «обращенных фаз»; бумагу пропитывают керосином
Керосин/пропанол — вода	88 : 12 — метод «обращенных фаз»; бумагу пропитывают керосином
Парафиновое масло/диметилформамид — метанол — вода	10 : 10 : 1 — метод «обращенных фаз»; бумагу пропитывают 10%-ным раствором парафинового масла в бензоле

* При применении всех систем, содержащих формамид, бумагу пропитывают 40%-ным раствором формамида в этаноле. При хроматографировании кислот к неподвижной фазе добавляют 5% формиата аммония или 0,5% H_3PO_4 .

** Бумагу пропитывают 50%-ным раствором ДМФ в этаноле.

ми значениями R_f . При этом лист бумаги можно помещать в линейном и круговом вариантах. В линейную систему элюент подают на край бумажной полосы, а в круговом варианте пробу и элюент подают в центр хроматограммы.

Методы детектирования определяемых соединений аналогичны методам детектирования в ТСХ. При этом следует учесть, что детектирование агрессивными веществами исключено, так как бумага при этом легко разрушается.

Для качественного и количественного анализа применимы способы, описанные выше для ТСХ. Теория и практика хроматографии на бумаге обстоятельно изложена в монографии [419]. Следует отметить, что бумажная хроматография не получила широкого применения для исследований загрязнений воздуха вследствие малой адсорбционной емкости бумаги и

длительности разделения. В 50—60 гг. этот метод широко использовали для анализа полициклических ароматических углеводородов.

В нашей стране имеются стандартные методики для анализа токсичных веществ в воздухе рабочей зоны с использованием бумажной хроматографии [7].

Определение алифатических спиртов C_1 — C_{10} . Методика для анализа алифатических спиртов C_1 — C_{10} [7] основана на переводе их в соответствующие нелетучие производные — 3,5-динитробензоаты, которые разделяют в гексане на бумаге ленинградская «медленная», импрегнированной диметилформамидом. Обнаружение зон локализации спиртов C_1 — C_{10} осуществляют опрыскиванием растворами хлорида олова и *n*-диметиламинобензальдегида. При этом производные спирта обнаруживаются на хроматограмме в виде желтых пятен. Предел обнаружения для каждого из спиртов составляет 1 мкг. Ближе к линии старта расположен метиловый спирт, далее спирты следуют в порядке увеличения числа атомов углерода в молекуле спирта. Количественное определение проводят измерением этанольных растворов элюатов при длине волны 445 нм.

Пробы воздуха на содержание спиртов отбирают через стеклянную трубку, заполненную 1 г активного угля марки АГ-5 со скоростью 1 л/мин.

Определение стирола. Метод основан на переводе стирола в нелетучее производное при взаимодействии стирола с ацетатом ртути и выделении полученного соединения на бумаге в системе растворителей *n*-бутанол — вода — диэтиламин (5 : 4 : 1). Обнаружение проводят 0,1%-ным раствором дифенилкарбазида в этаноле. Значение R_f стирола составляет 0,80. Предел обнаружения стирола на хроматограмме составляет 1 мкг.

Пробы воздуха на содержание паров стирола отбирают в поглотительный прибор с 0,1%-ным раствором ацетата ртути [7].

Определение органических кислот C_1 — C_4 . Методика основана на переводе муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот в гидроксамовые кислоты и проявлении на бумаге в системе растворителей бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5) нисходящим способом. После опрыскивания хроматограмм раствором хлорида железа зоны гидроксамовых кислот обнаруживают в виде фиолетовых пятен. Количественное определение проводят фотометрически после окисления полученных элюатов до азотистой кислоты и определения ее сульфаниловой кислотой и α -нафтиламиноом. Предел обнаружения на пластинке 5 мкг для каждой из кислот C_1 — C_4 .

Пробы воздуха на содержание кислот отбирают на силикагель зернением 0,5—2 мм [7].

Определение меди, кобальта, никеля. Метод основан на переводе меди, никеля и кобальта в растворимое состояние обработкой концентрированными кислотами и последующем

разделении на бумаге восходящим способом в системе растворителей бутанол — ацетон — хлороводородная кислота — вода (76:36:44:14) [7]. Для обнаружения разделенных зон применяют рубеводородную кислоту и пары аммиака. Количественное определение рубеантов меди, никеля и кобальта проводят по спектрам отражения окрашенных пятен. Чувствительность определения на хроматограмме для кобальта и никеля — 0,1 мкг, для меди — 0,2 мкг. Полученные значения R_f составляют 0,75, 0,4 и 0,25 соответственно для меди, кобальта и никеля.

Для накопления меди, кобальта и никеля из воздуха исследуемый воздух отбирают на фильтры АФА-ВП-10.

Определение нитробензола и *n*-нитрохлорбензола. Определение основано на переводе нитробензола и *n*-нитрохлорбензола в анилин и хлоранилин и последующем хроматографировании полученных экстрактов. Предел обнаружения нитробензола и *n*-нитрохлорбензола составляет 25 мкг [420].

Глава V

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА

Большинство методов, используемых для определения токсичных веществ в воздухе, не позволяет получить достаточно надежные сведения о качественном и количественном составе сложных композиций, загрязняющих атмосферу. Одновременное присутствие органических и неорганических соединений различных классов затрудняет проведение анализа. Для достоверной идентификации компонентов необходимо обеспечить четкое разделение анализируемых веществ и получить однозначные характеристики для каждого из них. Одновременное выполнение этих двух требований обеспечивает масс-спектральный анализ с предварительным хроматографическим разделением соединений, так называемая хромато-масс-спектрометрия (ХМС). В последние годы широкое распространение получили методы прямого масс-спектрального анализа сложных смесей без хроматографического разделения, так называемая тандемная масс-спектрометрия (МС — МС).

Если газовая хроматография позволяет разделить компоненты, входящие в состав сложной смеси, то идентификация отдельных соединений с помощью этого метода бывает не всегда достоверной и связана со значительными трудностями. Объединение хроматографа и масс-спектрометра в единый прибор явилось важнейшим шагом в области исследования следовых количеств органических соединений, загрязняющих атмосферу.

Хромато-масс-спектрометрия дает возможность получения информации о химической природе компонентов, находящихся в пробах воздуха, разделенных с помощью хроматографии. Однако большие успехи структурной масс-спектрометрии за последнее десятилетие привели к огромному росту числа известных масс-спектров, что, как это ни парадоксально, увеличило трудность расшифровки данных, полученных ХМС или, в частном случае, ГХ — МС-методом.

Положение чрезвычайно облегчилось при использовании ЭВМ с соответствующим программным обеспечением. Пробы загрязненного воздуха часто представляют собой сложные смеси, содержащие сотни соединений, детектируемых в виде хроматографических пиков. Несмотря на это, современная техника ГХ — МС — ЭВМ позволяет приблизительно за 1 ч получить множество масс-спектральных данных, характеризующих исследуемый образец. Полученные данные можно обработать, т. е. нормализовать, представив в виде графиков и таблиц, что значительно облегчает интерпретацию и делает ее более корректной. Программное обеспечение ЭВМ позволяет не только вычитать фоновые пики масс-спектров, мешающие правильной интерпретации результатов, но также идентифицировать неизвестные соединения по нескольким выбранным пикам соответствующих ионов, опираясь на данные справочных библиотек, содержащих несколько десятков тысяч известных масс-спектров, записанных на магнитных лентах и дисках. Все это, безусловно, способствует значительному повышению производительности ХМС-анализа. Кроме того, данные хранящиеся в машинной памяти, позволяют получать количественные характеристики в случае применения стандартов при исследовании сложных смесей.

Таким образом, применение вычислительной техники в ХМС-анализе проб загрязненного воздуха делает эти исследования менее трудоемкими и более дешевыми. Научные разработки последних десяти лет способствовали значительному прогрессу в области идентификации и количественного анализа токсичных примесей, загрязняющих атмосферный воздух. Можно с уверенностью сказать, что на сегодняшний день ХМС-анализ большей частью осуществляется с применением компьютерных систем. Однако в ряде случаев, особенно при исследовании сложных смесей, не всегда можно идентифицировать все соединения, присутствующие в данной пробе, с помощью машинного библиотечного поиска и сравнения. В подобных случаях целесообразно, опираясь на хроматографические и масс-спектральные данные, определить класс, к которому принадлежит неизвестное соединение, а затем, анализируя наиболее характерные направления диссоциативной ионизации, подобрать подходящие структуры.

Хроматографисты обычно считают МС — ЭВМ-системы просто специфическими детекторами для газовых хроматографов.

Если встать на эту точку зрения, то ионная масс-хроматография, представляющая мониторинг (непрерывный контроль) одного или нескольких выбранных пиков ионов в масс-спектре, будет наиболее селективным методом детектирования.

По существу в ХМС-анализе воздушных загрязнений имеются два подхода: 1) определение специфических соединений или интересующих классов; 2) общий анализ (качественный и количественный) всех соединений, присутствующих в данной пробе загрязненного воздуха. В первом случае наиболее приемлем мониторинг выбранных ионов. Здесь уместно отметить резкое увеличение чувствительности метода при такой технике проведения анализа. Например, на сканирование полной массовой шкалы, скажем, от 0 а.е.м. до 30 а.е.м. уходит 3 с; следовательно, на каждый пик приходится 0,01 с, а остальные 2,99 с фактически уходят на регистрацию неинформативных ионов. Таким образом, из выбранных ионов с определенным соотношением массы к заряду ($m:e$) только незначительная часть вносит вклад в интенсивность соответствующего пика в масс-спектре. Если же детектировать только «нужные» ионы, то количество их, регистрируемое детектором, резко увеличивается, что обеспечивает значительно более высокую чувствительность при регистрации и количественной оценке. Такой контроль пиков молекулярных и фрагментных ионов, характеризующих интересующее исследователя соединение, возможно осуществить с помощью МС — ЭВМ-системы, являющейся в данном случае очень специфическим детектором. При определении этим методом токсичных примесей в воздухе предел обнаружения, например, для бис-хлорметилового эфира составляет менее 1 ч/млрд [421].

Однако мониторинг выбранных ионов обычно не используют с целью общего анализа всех присутствующих в комплексной смеси компонентов. Необходимость проведения полного анализа вполне очевидна, так как для практических целей, в частности, при проведении токсикогигиенических исследований требуется знание всех компонентов, входящих в анализируемую пробу загрязненного воздуха. Автоматически нормализованный график изменения полного ионного тока имеет большее сходство с хроматограммой, полученной при использовании обычного пламенно-ионизационного детектора. Имеющиеся масс-спектрометрические данные используют в большей или меньшей степени при составлении соответствующих программ ЭВМ для поиска и идентификации. К этому следует добавить, что концентрация компонентов, входящих в состав сложных смесей, регистрируемая таким методом, обычно составляет несколько микрограммов в одном литре.

Данные, полученные по ходу анализа, накапливаются в памяти ЭВМ на дисках или магнитных лентах и могут быть извлечены в любое время по мере надобности. Две наиболее часто применяемые программы ЭВМ позволяют, с одной стороны,

получить таблицу или график нормализованного масс-спектра за вычетом фоновых пиков и, с другой стороны, получить кривую изменения ионного тока для одного, нескольких или всех фрагментов масс-спектра. Очень часто входящие в состав исследуемой смеси вещества невозможно полностью разделить хроматографически. В этом случае для выделения «чистого» масс-спектра применение соответствующей программы позволяет вычесть посторонние пики ионов. Подобным образом вычитаются фоновые пики, искажающие масс-спектр при анализе крайне низких концентраций токсичных примесей. График ионного тока, полученный в режиме ионной масс-хроматографии, показывает зависимость изменения интенсивности пиков соответствующих ионов как функцию времени. Сравнивая эти диаграммы с графиком изменения полного ионного тока или реконструированной хроматограммой, легко найти интересующий исследователя масс-спектр соответствующего компонента.

Если при анализе используют масс-спектрометр высокого разрешения, то, применяя соответствующую программу, можно выделить кривую изменения ионного тока для точной интересующей нас массы и определить местонахождение компонента в реконструированной хроматограмме. Масс-спектрометр высокого разрешения, как специальный детектор, используют при наличии большого числа характеристических фрагментов с одинаковым целочисленным значением массы в многокомпонентных смесях с целью выделения кривой ионного тока для иона, имеющего отличный от других элементный состав.

Помимо идентификации компонентов, входящих в состав исследуемых проб воздуха, вторым существенным моментом анализа является решение количественных задач. Это особенно важно в случае присутствия в воздухе токсичных соединений. Количественные характеристики можно получить различными способами. Одним из самых распространенных является использование для анализа хроматограмм, полученных методом, в котором масс-спектрометр играет роль специфического детектора. В этом случае для сравнения в хроматограф вводят стандартный раствор с известной концентрацией. Площадь хроматографического пика стандарта сравнивают с площадью пика идентифицированного компонента и, учитывая коэффициенты чувствительности, рассчитывают интересующую концентрацию. Преимущество этого метода заключается в том, что стандартный раствор не обязательно готовить для каждого идентифицируемого компонента. В ряде случаев задача облегчается тем, что при исследовании газовой выделений от определенного объекта некоторые группы соединений имеют близкие коэффициенты чувствительности. Основным недостатком является то, что для получения точного результата хроматографический пик должен быть полностью разрешен. Однако такое условие выполняется довольно редко в случае анализа проб загрязненного воздуха, особенно при использовании набивных

колонок. Из-за незначительных концентраций некоторых компонентов соотношение между пиками хроматограммы, полученной с помощью пламенно-ионизационного детектора, и пиками реконструированной газовой хроматограммы, представляющей график изменения суммы ионных токов во времени, в ряде случаев бывает крайне затруднительно. Кроме того, может пройти значительный промежуток времени между ХМС- и ГХ-анализом стандартного раствора. Этот недостаток легко устраняется применением внутреннего стандарта.

В другом методе, применяемом для количественной оценки, используют ввод стандартного раствора идентифицированного компонента в хромато-масс-спектрометр. Количественное определение основано на соотношении между количеством ионов, определяющих интенсивность пика реконструированной хроматограммы, и количеством ионов, определяющих интенсивность пика стандарта известной концентрации. Как и в первом методе, необходимым условием при этом является полное разделение хроматографических пиков многокомпонентной смеси.

Третий вид анализа заключается в использовании выбранных характеристических ионов идентифицированного соединения. Преимущество этого метода, в отличие от других, заключается в отсутствии требования полного разрешения хроматографических пиков, так как ионы соединений, совместно элюирующихся из колонки, на допустимом уровне не дают вклада в общее число ионов избранного фрагмента. Для определения точных концентраций необходимо измерение коэффициента чувствительности для каждого компонента. Однако точное измерение концентраций в общих анализах, как правило, не проводят.

Из имеющихся в распоряжении исследователей методов ХМС-анализ является наиболее универсальным. Преимущества этого метода характеризуются высокой чувствительностью, возможностью селективного детектирования и получения ценной информации о структуре компонентов. Помимо этого хромато-масс-спектрометрию с успехом можно использовать для количественных определений. Основной недостаток метода заключается в ограничениях, связанных с различной летучестью исследуемых компонентов. К недостаткам метода также можно отнести трудность идентификации изомерных соединений в сложных смесях, присутствующих в загрязненном воздухе, а также сложность и относительно высокую стоимость оборудования для проведения анализа.

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основой применения масс-спектрометрии в молекулярном анализе является ионизация молекул вещества под действием различных факторов. При этом предполагается сохранение ос-

новой молекулярной структуры [422]. Образующиеся при распаде возбужденных молекулярных ионов заряженные фрагменты разделяются в масс-анализаторе и регистрируются в виде соответствующих масс-спектров. Такая упрощенная схема не отражает всего многообразия сложной инструментальной техники и методов, применяемых для решения большого числа разнообразных аналитических задач, в том числе проблем промышленной гигиены и охраны окружающей среды. Вначале масс-спектрометрию применяли исключительно для исследования простых газов, однако пройдя значительный путь развития, она заняла достойное место среди современных методов аналитической химии. Масс-спектрометрия дает вполне удовлетворительные результаты при исследовании чистых компонентов, но в случае качественных и количественных определений компонентов в сложных смесях, присутствующих в загрязненной атмосфере, она теряет ряд своих достоинств.

Газовая хроматография, имея неоспоримые преимущества как аналитический метод, не дает возможности идентифицировать сотни соединений, входящих в состав сложных смесей, загрязняющих атмосферный воздух. Очевидно, что для решения этой проблемы требовался уникальный детектор, способный селективно давать однозначные характеристики каждого компонента в отдельности. Таким детектором оказался масс-спектрометр, применявшийся для аналитических целей задолго до хроматографии. С одной стороны, ГХ — идеальный метод для разделения компонентов смеси, с другой стороны, масс-спектрометр — чувствительный специфический детектор. Совершенно очевидно, что, объединяясь в единой схеме, эти два метода, дополняя друг друга, дают мощное аналитическое средство, позволяющее детектировать и идентифицировать небольшие количества органических соединений в комплексных смесях.

Между тем осуществить такое объединение оказалось не такой уж легкой задачей вследствие некоторых несовместимых требований для эффективной работы приборов. Основное различие заключается в том, что хроматограф на выходе из колонки имеет давление, равное $1,01 \cdot 10^5$ Па, а для нормальной работы масс-спектрометра требуется глубокий вакуум. Кроме понижения давления (расхода газа-носителя) надо было еще решить проблему обогащения элюата, так как концентрация компонентов в нем крайне низкая из-за присутствия газа-носителя. В начале применения сочетания хроматографии и масс-спектрометрии пробовали применять предварительное препаративное разделение смеси на газовом хроматографе и масс-спектрометрически анализировать отдельные компоненты. Однако, учитывая значительное количество соединений в смесях, загрязняющих воздух, применение такой методики не только не удобно и дорого, но при таких операциях требуются большие количества проб, что является существенным недостатком

при анализе следовых количеств компонентов. В связи с этим появилось большое число конструкций различных переходных устройств между хроматографом и масс-спектрометром. Требования, предъявляемые к хроматографу, масс-спектрометру и переходному устройству, довольно жесткие [423].

Для более глубокого понимания возможностей практического применения хромато-масс-спектрометрии при анализе сложных смесей, загрязняющих воздушную среду, целесообразно последовательно рассмотреть ХМС-переходные устройства, методы ионизации и сравнить различные конструкции масс-анализаторов, применяемых для разделения заряженных фрагментов.

ХМС-ПЕРЕХОДНЫЕ УСТРОЙСТВА

Функция ХМС-перехода заключается в эффективном переносе образца от хроматографа к масс-спектрометру при сохранении различных условий, определяющих нормальную независимую работу этих систем.

Конструктивные особенности и условия эксплуатации переходных устройств для ХМС-систем зависят от расхода (скорости) газа-носителя, давления, температуры и метода ионизации, при которых функционируют хроматограф и масс-спектрометр. Все эти параметры могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от природы образца и свойств хроматографической колонки, в которой происходит непрерывное разделение образца; на выходе из колонки давление составляет $1,01 \cdot 10^5$ Па, расход газа изменяется от 1 до 25 мл/мин и температура равна 100—250 °С. С другой стороны, при нормальном режиме работы масс-спектрометра аналогичные параметры обычно составляют $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, 0,1—2 мл/мин, 300 °С. Высокий вакуум может поддерживаться в современных масс-спектрометрах, если общий газовый поток удерживается в области до 2 мл/мин. Для масс-спектрометров с химической ионизацией допустима более высокая скорость расхода газа-носителя — 20 мл/мин и более, но практически расход ограничен размером и стоимостью используемых систем откачки. Таким образом, сравнение скорости потоков в хроматографических системах со скоростью, допустимой в масс-спектрометре, дает приблизительную оценку обогащения носителя образцом, которое должно быть достигнуто в переходном устройстве для продуктивного переноса образца в масс-спектрометр.

Коэффициент обогащения N для ХМС-переходных соединений обычно определяется как отношение концентрации образца, поступающего в ионный источник масс-спектрометра $c_{мс}$, к концентрации образца в выходящем из хроматографической колонки элюате $c_{гх}$:

$$N = c_{мс}/c_{гх}$$

Приведенное сравнение потоков в хроматографе и масс-спектрометре показывает, что значение коэффициента обогащения в пределах от 10 до 20 удовлетворительно для большинства ХМС-систем.

Сравнение подобных характеристик (поток, давление, температура) для сочетания жидкостного хроматографа и масс-спектрометра (ЖХ—МС) приводит к значению коэффициента обогащения 200—1000, что может вызывать неблагоприятные эффекты (фоновые пики, повреждение катода, эффект химической ионизации).

Важным фактором является рабочая температура. Жидкостную хроматографию обычно применяют для разделения образцов, лабильных по отношению к высоким температурам. Однако в жидкостном хроматографе образец обычно нагревается, если это требуется условиями анализа, сравнительно небольшой промежуток времени — 100—1000 с (в отличие от газового хроматографа) и моментально испаряется менее чем за 1 с при высокой температуре в ионном источнике, удовлетворяя большинству ЖХ—МС-методов. Можно отметить, что в отличие от ГХ- и ГХ—МС-методов ЖХ—МС-метод в несколько большей степени позволяет сохранять химическую целостность образца. Сепарацию с помощью жидкостного хроматографа применяют в основном при анализе проб воздуха, загрязненного термически нестабильными, труднолетучими соединениями. К этому следует добавить, что не все образцы могут быть переведены в парообразное состояние термическим путем, судя по всему, в дальнейшем при решении такого рода задач будут применять полевую десорбцию. В табл. V.1 указаны области применения ГХ, ЖХ, ГХ—МС и ЖХ—МС для анализа органических соединений. При анализе газов и легкокипящих жидкостей обычно применяют газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией.

Таблица V.1. Области применения ГХ, ГХ—МС, ЖХ и ЖХ—МС для анализа примесей, загрязняющих воздух

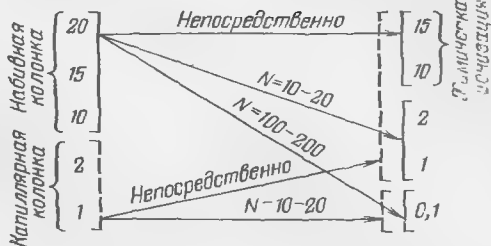
Методы	Газообразные соединения H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и т. д., $t \approx 25^\circ C$	Органические соединения с $M < 200$, $t \approx 120^\circ C$	Органические соединения с одной функциональной группой, $M = 100-200$, $t \approx 50-200^\circ C$	Полифункциональные соединения и простые вещества, $M < 500$, $t \approx 150-300^\circ C$	Органические соли, полимеры, термически неустойчивые соединения
ГХ	+	+	+	+	—
ГХ—МС	+-	+	+	+-	—
ЖХ	—	+-	+-	—	+
ЖХ—МС	—	—	+-	+	+-

+ применено для разделения и идентификации.
 +- применение возможно, но не используется.
 +— применение затруднено.
 — не применяется.

Рис. V.1. Коэффициенты обогащения в зависимости от скорости газовых потоков в ХМС-системах.

Скорость потока в газовом хроматографе, мл/мин

Допустимая скорость потока газа в масс-спектрометре, мл/мин



Подводя итог изложенному выше, можно сказать, что ХМС-переходные устройства, с одной стороны, должны обеспе-

чивать понижение давления от $1,01 \cdot 10^5$ до $1,33 \cdot 10^3$ Па, а с другой — обеспечивать сбалансирование газовых потоков из хроматографа к масс-спектрометру. Как указывалось, расход газа в газохроматографической системе лежит в пределах от 1 до 25 мл/мин, тогда как в масс-спектрометре газ должен поступать со скоростью 0,1—2 мл/мин. Очевидно, что хроматографические колонки, работающие при низких уровнях потока (например, 1 мл/мин), легко приспособить к масс-спектрометру. С другой стороны, если поток из колонки равен 25 мл/мин, а в масс-спектрометре возможно пропускать только 0,1 мл/мин, то в этом случае только 0,4% образца будут поступать в ионный источник, если не применяют обогащающие системы.

Коэффициент обогащения может изменяться в довольно широких пределах в зависимости от соотношений газовых потоков в масс-спектрометре и хроматографической колонке. Как видно из рис. V.1, набивная колонка может присоединяться непосредственно (напрямую) к масс-спектрометру, работающему в режиме химической ионизации, при условии эффективной работы вакуумной системы. В этом случае не происходит никакого обогащения. В качестве газа-носителя обычно используют метан, который одновременно является газом-реагентом. Если набивная колонка соединена с масс-спектрометром, имеющим производительную вакуумную систему, способную справиться с потоком 1—2 мл/мин, эффективный перенос образца требует удаления газа-носителя, что соответствует обогащению $N=10-20$, которое обычно достигается с помощью одноступенчатого сепаратора. Сепараторами называют разновидность ХМС-переходных устройств, конструкция которых позволяет обогащать газ-носитель образцом, увеличивая концентрацию последнего, и достигать баланса давлений и газовых потоков в обеих системах. При этом следует иметь в виду, что вместе с газом-носителем неизбежно теряется часть образца. Эффективность работы сепаратора — это не что иное, как доля образца, которая попадает в ионный источник масс-спектрометра после процесса обогащения. Эффективность выражают в процентах, причем за 100% принимают величину, соответствующую прямому напуску в масс-спектрометр.

Возвращаясь к рис. V.1, отметим, что в случае использования набивных колонок в сочетании с масс-спектрометрами устаревших конструкций, имеющих низкую производительность вакуумных систем, необходимо обогащать концентрацию образца в 100 и более раз. Такой уровень обогащения можно получить при применении двухступенчатого сепаратора, эффективность которого достигает 60%.

Что касается использования капиллярных колонок, то, как видно из рис. V.1, относительно небольшие газовые потоки (1—2 мл/мин) на выходе из типичных газохроматографических колонок позволяют непосредственно соединять их с большинством современных масс-спектрометров. Использование сепараторов в качестве ХМС-переходов для капиллярных колонок необходимо только в случае масс-спектрометров с обычными вакуумными системами.

Капиллярные колонки большого диаметра или микронабивные колонки обычно работают в области газовых потоков около 5 мл/мин. В этих промежуточных случаях, требуемых для решения специальных проблем, все зависит от типа применяемого масс-спектрометра, и соединение может осуществляться либо напрямую, либо с помощью сепаратора, имеющего небольшую степень обогащения. Опять же, для устаревших МС-систем необходима и в этом случае значительная степень обогащения.

Заканчивая общие рассуждения, приведем общие требования, относящиеся к ХМС-переходным устройствам в идеальном случае.

1. Переходные устройства не должны оказывать никакого влияния на рабочие характеристики хроматографа и масс-спектрометра.

2. Образец, в отличие от газа-носителя, должен полностью переноситься в ионный источник масс-спектрометра.

3. Не должно происходить никаких химических превращений молекул образца.

4. Недопустимо различие в поведении молекул образца, имеющих различные функциональные группы.

5. Полностью должна быть исключена адсорбция на внутренних поверхностях.

6. Работа переходных устройств не должна зависеть от потока и температур.

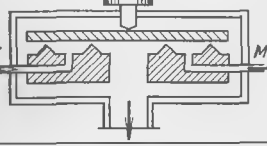
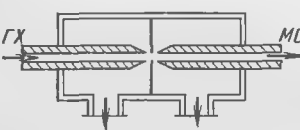
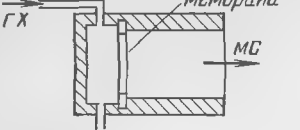
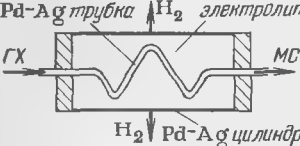
7. Система должна подходить для всех типов используемых колонок.

Непосредственное соединение

Итак, ХМС-переходное соединение выполняет две функции. С одной стороны, обеспечивает сброс давления с $1,01 \cdot 10^5$ Па на выходе из колонки до $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па на входе в масс-спект-

Рис. V.2. Сравнительные характеристики различных способов соединения хроматографа и масс-спектрометра:

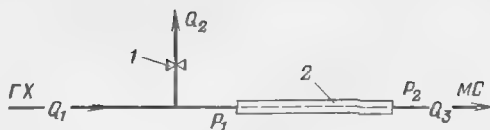
а, б — непосредственное соединение; в, г — эффузионные сепараторы; д — струйный сепаратор; е — мембранный сепаратор; жс — палладиево-серебряный сепаратор.

	ХМС-переходные устройства	Скорость газобогатого потока, мл/мин	Эффективность, %	Коэффициент обогащения (N)	Рабочая температура, °C
а		1-100	1-90	—	до 400
б		≤ 10	100	—	до 400
в		15	40	20-400	до 350
г		0-80	10-100	10-50	до 400
д		10-80	50	50	до 400
е		1-50	30-60	10 ⁴	до 180
жс		≤ 5	100	10 ¹¹	300

рометр и, с другой стороны, отводит излишек газа-носителя во внешнюю отводящую систему.

В том случае, когда рабочие режимы ХМС-системы позволяют обходиться без обогащения элюата из колонки, понижения давления можно достигнуть, пропуская газовый поток через любой игольчатый вентиль или капиллярное сопротивление (рис. V.2, а и б). Однако для лабильных соединений нежелателен длительный контакт с большими металлическими поверхностями, что непременно будет иметь место в случае применения игольчатого вентиля. Поэтому использование капиллярного сопротивления предпочтительней, несмотря на его «негибкость».

Рис. V.3. Прямое соединение хроматографа и масс-спектрометра:



1 — сплиттер; 2 — капиллярное сопротивление; Q_1 — поток на выходе из колонки хроматографа; Q_2 — поток через сплиттер; Q_3 — поток на входе в масс-спектрометр; P_1 и P_2 — давление на входе и выходе капиллярного сопротивления.

Кроме проблемы, связанной с выбором инертных материалов, необходимо учитывать два фактора, играющих немаловажную роль в ХМС-переходах. Это мертвый объем и баланс потока. Первый из этих факторов играет существенную роль в случае игольчатого вентиля, второй — при использовании капиллярного ограничителя. Сопротивление потоку газа в капилляре зависит от его длины и диаметра. Если средняя длина свободного пробега молекул меньше диаметра капилляра, то течение имеет вязкостный характер. Скорость потока пропорциональна квадрату перепада давлений на входе и выходе, и при таком режиме течения смеси не происходит никакого разделения. Одна из схем, применяемых для ограничения скорости потока и понижения давления, изображена на рис. V.3, ее целесообразно использовать при соединении хроматографа и масс-спектрометра, работающего в режиме химической ионизации. Обычно перепускной клапан открывают только в момент прохождения пика растворителя. В такой схеме ХМС-переходного устройства давление на выходе из капиллярного сопротивления ($P_2 = 1,30 \cdot 10^2$ Па) приблизительно на три порядка понижается по сравнению с давлением газа на выходе из капиллярной колонки ($P_1 = 1,01 \cdot 10^5$ Па). Потоки на входе и выходе соответственно $Q_1 = 15$ мл/мин, $Q_3 = 1$ мл/мин.

Используя капилляр длиной около 30 см с внутренним диаметром 0,012 см, получают режим вязкостного течения. При этом капилляр оказывает необходимое сопротивление прохождению потока. Однако если поток из колонки Q_1 увеличивается до 20 мл/мин, возрастающее давление P_1 будет препятствовать прохождению образца через колонку, в результате чего времена удерживания будут заметно искажаться. Кроме того, может нежелательно повыситься давление в масс-спектрометре. Если в этом случае открыть перепускной клапан (сплиттер), то излишек 5 мл/мин уйдет из системы во внешнюю среду и все вернется в прежнее состояние. Если же, наоборот, поток из колонки уменьшился до 10 мл/мин, давление P_1 будет уменьшаться и скорость через колонку возрастает. В результате этого времена хроматографического удерживания сокращаются и падает давление в ионном источнике. К счастью, небольшие изменения в давлении не очень сильно отражаются на работе источников химической ионизации, однако изменение времени удерживания компонентов нежелательно. В современ-

ных масс-спектрометрах с ионизацией электронным ударом довольно часто применяют подобное «прямое» соединение (исключительно для капиллярных колонок), с той только разницей, что на линии сброса не устанавливают клапан. Мощные вакуумные системы позволяют избежать вредного влияния при небольших повышениях давления, а для предотвращения попадания атмосферного воздуха в масс-спектрометр предусмотрена система обдувки гелием.

В другом методе непосредственного соединения используют собственное сопротивление капилляра. В данном случае хроматографическую колонку присоединяют к масс-спектрометру посредством отрезка капиллярной трубки, имеющего внутренний диаметр (0,03 см) несколько больший по сравнению с диаметром колонки. Это позволяет снизить давление на несколько порядков, но одновременно меняется время удерживания. К преимуществам метода можно отнести отсутствие эффектов мертвого послеколоночного объема. Кроме того, весьма существенно, что в этом случае вся проба полностью переносится в масс-спектрометр. Оптимальный режим работы осуществляется только при определенном газовом расходе, который зависит от капиллярного сопротивления.

Наконец, еще в одном способе прямого соединения предусматривается применение игольчатых вентиляй, один из которых устанавливается на линии сброса, а другой вместо капиллярного сопротивления. В этом случае можно регулировать скорости потока, но применение такой системы осложняется, с одной стороны, возможностью разложения неустойчивых соединений, содержащихся в пробе анализируемого воздуха, а с другой — наличием мертвого объема, который искажает форму хроматографического пика, делая его асимметричным. Поэтому при необходимости применяют специальные конструкции игольчатых вентиляй, имеющих малые металлические поверхности и минимальный, около 0,1 мм³, мертвый объем.

Сепараторы

Большая часть ХМС-систем снабжена набивными колонками (расход газа 20 мл/мин), соединенными с масс-спектрометрами, допускающими расход 1 мл/мин. Если для присоединения колонки используют сопротивление с перепускным вентиляем, то в этом случае в масс-спектрометр попадает ограниченное, менее 10%, количество образца. Хотя анализ можно проводить на уровне 1—10 нг вещества, из-за присущей масс-спектрометру высокой чувствительности (10—100 пг) игнорировать потерю 90% образца крайне нежелательно при анализе следовых количеств токсичных соединений, загрязняющих атмосферу. Поэтому для таких систем целесообразно применение обогатительных устройств (сепараторов) в качестве ХМС-переходных соединений. Первые сообщения об обогатительных систе-

мах для соединения хроматографа и масс-спектрометра появились в 1964 г. В последующие годы было разработано большое число технических методов в поисках лучших конструкций сепараторов, позволяющих эффективно переносить образец в ионный источник. Впоследствии применение высокопроизводительных вакуумных систем значительно облегчило поиски, и в настоящее время обычно используют сепараторы трех видов: 1) эффузионный сепаратор (Уотсон—Биман); 2) струйный сепаратор (Рихадж); 3) мембранный сепаратор (Ллюэлин—Литтлджон).

Эффузионный сепаратор. Одним из первых обогащающих устройств, примененных в ХМС-системах, был пористый стеклянный сепаратор, предложенный Уотсоном и Биманом в 1964 г. Так как система имела удобную конструкцию, она получила широкое распространение. На рис. V.2, в схематически изображен этот тип сепаратора. Элюат из хроматографической колонки попадает в ограничитель давления (капиллярная трубка меньшего диаметра), а затем в трубку, изготовленную из мелкопористого шлакового стекла (диаметр пор около 10^{-4} см). Эта пористая стеклянная трубка окружена камерой, откачиваемой форнасосом. Ввод в масс-спектрометр осуществляется через еще один капиллярный ограничитель с внутренним диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ см.

Обогащение потока, поступающего в масс-спектрометр, осуществляется, если внутри пористой стеклянной трубки поддерживается давление $0,6 \cdot 10^2$ — $6,5 \cdot 10^2$ Па. При этом давлении средняя длина свободного пробега молекул составляет 10^{-3} см, которая больше, чем диаметр пор стеклянной трубки. В результате происходит эффузия молекул газа-носителя через поры. Значительное обогащение достигается для молекул, имеющих высокое значение молекулярной массы относительно гелия (обычно 100—500). В капиллярном сопротивлении, предназначенном для ввода в масс-спектрометр, наблюдается вязкостный характер течения газов, так как внутренний диаметр, равный $2 \cdot 10^{-2}$ см, больше, чем средняя длина свободного пробега молекул. Повышение давления приводит к уменьшению длины свободного пробега молекул, что ведет к прекращению молекулярного потока через поры стеклошлаковой трубки. Коэффициент обогащения вычисляют по формуле

$$N = \frac{v_{гх}}{v_{мс} + v_{п} \sqrt{M_{He}/M_{обр}}}$$

где $v_{гх}$, $v_{мс}$ и $v_{п}$ — скорости потоков гелия на выходе колонки, перед масс-спектрометром и через поры, мл/мин; M_{He} и $M_{обр}$ — молекулярные массы гелия и образца.

Вычисленное таким образом обогащение, достигаемое применением этого типа сепаратора, обычно составляет 20—300 при сравнительно невысокой производительности около 40%. Эти значения характерны для компонентов разделяемых сме-

сей, имеющих среднюю молекулярную массу 150—200. Рекомендуемая скорость потока — 15 мл/мин. Предельная рабочая температура не должна превышать 350 °С. Соединения, имеющие различные функциональные группы, обогащаются одинаково. Однако данный тип пористого эффузионного сепаратора имеет недостатки. Во-первых, система работает удовлетворительно только внутри узкой области скорости газового потока. Во-вторых, пористая поверхность стекла хорошо адсорбирует и разлагает неустойчивые полярные соединения. Иногда для уменьшения сорбции применяют силанизацию сепаратора. К недостаткам этого обоганительного устройства следует отнести также низкую эффективность.

Остроумная модификация эффузионного сепаратора, предложенная в 1969 г. [424], допускает более широкие пределы газовых потоков, от 0 до 80 мл/мин. Эффузия в этой конструкции осуществляется через кольцевой зазор, ширина которого может варьироваться путем изменения положения прижимающейся кварцевой пластины. Производительность такого сепаратора может достигать 100%. Схематически он изображен на рис. V.3, г.

Струйный сепаратор. В 1964 г. Рихадж предложил конструкцию сепаратора, в которой использован принцип различной диффузии газов в расширяющемся потоке (струе). Сепаратор, предложенный Рихаджем, был двухступенчатый, однако впоследствии стали применять в основном одноступенчатые сепараторы, что было связано с разработкой высокопроизводительных вакуумных систем, позволяющих откачивать значительные количества газа-носителя до приемлемых уровней (рис. V.2, д).

Работа сепаратора заключается в следующем. Элюат из газохроматографической колонки дросселируется через отверстие малого диаметра, и происходит быстрое расширение в вакуумированной камере. При этом молекулы гелия, имеющие более низкий импульс движения в направлении потока струи, попадают в окружающий объем. Этому также способствует больший коэффициент диффузии гелия по сравнению с коэффициентом диффузии относительно тяжелых молекул образца. Необходимый вакуум поддерживается обычным роторным насосом. Струя элюента, обогащенная молекулами образца, попадает в соосно расположенное отверстие канала, по которому молекулы транспортируются в ионный источник. Условие соосности входного и выходного отверстий определяет эффективность сепаратора, которая обычно достигает 50% при коэффициенте обогащения равном 50 для соединений, имеющих среднюю молекулярную массу 150—200. Рабочая температура может достигать 400 °С. Скорость газового потока возможно менять в довольно широких пределах — от 10 до 80 мл/мин. Повышение температуры и отсутствие контактных поверхностей исключает явление адсорбции и разложения. Отсутствуют раз-

личия в процессах обогащения для соединений, имеющих различные функциональные группы. Одноступенчатые струйные сепараторы используют для присоединения капиллярных колонок к масс-спектрометру, что связано с низкими скоростями газовых потоков. Для присоединения набивных колонок целесообразнее применять двухступенчатые сепараторы, в которых коэффициент обогащения может достигать 100. Для достижения эффективного обогащения в сепараторах необходимо создать вязкостное течение газа, подбирая соответствующие давления и диаметры входных и выходных отверстий (сопел). В связи с тем, что давление во второй камере мало, размеры отверстий и расстояния между ними во второй камере должны быть меньше, чем в первой.

Струйные сепараторы изготавливают из стекла или нержавеющей стали, при этом внутренние поверхности обычно покрывают слоем инертного металла, так как должна быть исключена возможность каталитического разложения некоторых видов соединений при высоких температурах.

К недостаткам струйных сепараторов следует отнести возможность легкого засорения малых отверстий сопел пылевидными частицами. Кроме того, принципиальным недостатком струйного сепаратора является его негибкость в отношении регулировки. Однако в последнее время появились конструкции струйных сепараторов, в которых расстояние между соплами может изменяться от 0 до 1,4 мм, что позволяет регулировать скорость газовых потоков.

Мембранный сепаратор. Этот вид сепаратора был предложен Ллюэлином и Литтлджоном. На рис. V.2, е приведена схема типичного мембранного сепаратора. В сепараторе этого типа используют отличный от описанных выше принцип обогащения. Молекулы компонентов смеси избирательно адсорбируются и растворяются в мембране толщиной 0,025—0,040 мм, изготовленной из метилсиликонового эластомера, в то время как молекулы газа-носителя (He) не проникают внутрь мембраны. Значение коэффициента обогащения, достигающее для многоступенчатых сепараторов нескольких тысяч, объясняется проницаемостью органических молекул через мембрану, в сотни раз большей, чем молекул гелия. Эффективность обычно лежит в пределах 30—60% и может достигать 90% для двухступенчатого сепаратора. Скорость газа-носителя может изменяться от 1 до 50 мл/мин (до 80 мл/мин в двухступенчатом сепараторе).

В качестве ХМС-переходного устройства мембранный сепаратор имеет ряд преимуществ. Время удерживания не искажается (в отличие от капиллярного сопротивления) при нарушении баланса газового потока, так как мембранная полость обычно находится при постоянном давлении, равном $1,01 \cdot 10^5$ Па. Выходящий в атмосферу поток, содержащий 10—50% образца, может направляться к вспомогательному детектору

(пламенно-фотометрическому, электронно-захватному и т. д.). Хроматографическую колонку возможно легко заменить, не отсоединяя хроматограф. В хорошо сконструированных сепараторах мертвый объем очень незначителен ($\leq 0,02$ см³). Мембранный сепаратор может работать в довольно широких пределах изменения газового потока. Немаловажна также низкая стоимость сепаратора.

Кажется странным, что мембранный сепаратор, имея такие очевидные преимущества, не нашел широкого распространения. Очевидно, такая конструкция помимо достоинств имеет и недостатки, одним из которых, наиболее существенным, является температурное ограничение. Мембранный сепаратор эффективно работает в определенном интервале температур от 80 до 200 °C. Нижний предел температуры особой роли в большинстве ХМС-анализов не играет. Верхний же предел серьезно ограничивает области применения сепаратора в ХМС-методе. С этой точки зрения возможности этого обогащательного устройства в значительной степени зависят от типов анализируемых образцов. С другой стороны, для каждого соединения существует оптимальная температура, при которой достигается оптимальное равновесие между растворимостью в силиконовой мембране и диффузией для эффективного обогащения, так как при высокой температуре понижается растворимость, а диффузия возрастает и, наоборот, при понижении температуры диффузия уменьшается. Хорошие результаты можно получить при параллельном программировании температур сепаратора и хроматографической колонки. С этой целью сепаратор обычно монтируется в термостате хроматографа. Недостатком сепаратора является также возможность реакции между силиконовым полимером мембраны и анализируемыми веществами, например, первичными аминами. И наконец, метилсиликоновая мембрана требует предварительного кондиционирования, подобно стационарной фазе хроматографических колонок.

Палладиево-серебряный сепаратор. В работах [425, 426] была предложена интересная конструкция обогащательного устройства, принцип действия которого основан на уникальном свойстве палладиево-серебряной мембраны при $t \approx 250$ °C пропускать через себя водород и быть практически непроницаемой для других газов и органических соединений. Схематически палладиево-серебряный сепаратор представлен на рис. V.2, ж.

Сепаратор фактически представляет собой электролитическую ячейку. Пространство между палладиево-серебряной трубкой (анод), по которой течет элюат из хроматографической колонки, и внешней палладиевой оболочкой (катод) заполнено электролитом, представляющим собой смесь КОН и LiOH. Водород, используемый в качестве газа-носителя, проникает через палладиево-серебряный сплав и переносится к катоду. Таким образом, газ-носитель (H₂) полностью отделяется от молекул других газов и органических соединений, которые

непосредственно поступают в ионный источник масс-спектрометра. Скорость газового потока при этом строго зависит от конструкции устройства. Несмотря на большие преимущества, связанные со 100%-ной эффективностью и фактически неограниченным пределом обогащения, что очень существенно для определения следовых количеств веществ, этот вид сепаратора не нашел широкого применения. Это связано с возможностью каталитического взаимодействия органических соединений с палладиево-серебряной поверхностью, что совершенно недопустимо при анализе смесей неизвестного состава. Однако такие сепараторы могут с успехом применяться при количественных масс-спектральных исследованиях смесей, состоящих из известных компонентов, заведомо не вступающих в подобные реакции при контакте с каталитической поверхностью.

Как видно из изложенного выше, в настоящее время не существует идеального способа соединения газового хроматографа и масс-спектрометра. Однако для решения той или иной конкретной задачи, связанной с анализом воздушных загрязнений, необходимо применять наиболее подходящую для этого конструкцию ХМС-переходного устройства. Основные характеристики и схемы наиболее распространенных сепараторов и соединений приведены на рис. V.2.

Методы соединения жидкостного хроматографа и масс-спектрометра

Успехи, достигнутые в анализе с помощью ГХ — МС-метода, естественно, побудили применить для анализа сложных смесей подобную комбинацию, заменив газовый хроматограф жидкостным (ЖК — МС). Приложения жидкостной хроматографии при анализе загрязненного воздуха в последнее десятилетие значительно расширились, и есть основания полагать, что эта тенденция будет развиваться дальше. ЖХ — МС-метод позволяет решать довольно трудные задачи. В некоторых случаях, связанных с анализом примесей в воздухе, концентрация вещества, необходимого для регистрации этим методом, может быть в 50—100 раз ниже, чем при ГХ — МС-анализе. Однако проблемы, возникающие при стыковке жидкостного хроматографа и масс-спектрометра, сложнее, нежели в ГХ — МС-методе. Рассмотрим наиболее распространенные способы соединения.

Одним из наиболее серьезных препятствий при соединении масс-спектрометра и жидкостного хроматографа является большое несоответствие потоков. К сожалению, скорость потока носителя в жидкостном хроматографе изменить невозможно, и задача может быть частично решена альтернативным увеличением поступающего в масс-спектрометр потока. Прямое ионизирование источника ионов с ионизацией при атмосферном давлении позволяет довести скорость потока газа или пара растворителя до нескольких сот кубических сантиметров в 1 мин.

Работа такой системы заключается в следующем. Элюат образца из колонки поступает в нагреваемую трубку-испаритель. Туда же поступает предварительно нагретый азот или гелий, образующий ионную плазму. Реакции происходят под действием коронного разряда, источник которого (электрод) установлен непосредственно перед выходной диафрагмой (отверстие с диаметром 25 мкм), через которую ионы поступают в масс-спектрометр. Процессы, происходящие при этом, осуществляются при атмосферном давлении. Предел детектирования лежит в области 1 нг и может колебаться в значительных пределах в зависимости от сродства к протону молекул образца. Такая чувствительность на три порядка ниже чувствительности самого источника с ионизацией при атмосферном давлении. Это, очевидно, связано с присутствием молекул растворителя, что, безусловно, должно влиять на эффективность ионизации молекул образца.

Помимо применения источников с ионизацией при атмосферном давлении возможно использование полупроницаемой мембраны. Как было описано выше, полупроницаемая метилсиликоновая мембрана оказалась очень эффективной в ГХ—МС-методе. Однако если при ГХ—МС-анализе коэффициент обогащения, достигаемый одноступенчатым сепаратором, вполне удовлетворителен, то для сочетания жидкостного хроматографа и масс-спектрометра он должен быть равен нескольким тысячам. С другой стороны, растворители, применяемые в жидкостной хроматографии, способны проникать через метилсиликоновый полимер. Поэтому в данном случае следует применять специфические мембраны. В работе [427] показана возможность использования трехступенчатого метилсиликонового сепаратора в сочетании с колонкой с обращенной фазой и низкополярным растворителем. К этому следует, однако, добавить, что температурные ограничения при применении мембранных обогатителей крайне нежелательны при использовании их в сочетании ЖХ—МС.

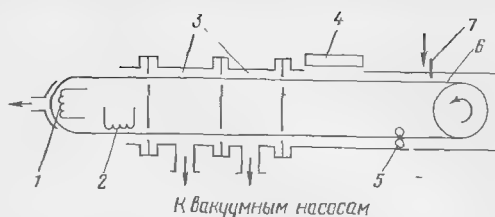
Другой путь, предусматривающий непосредственный ввод элюата из колонки жидкостного хроматографа в масс-спектрометр, основывается на введении только части потока, допускаемой условиями нормальной работы масс-спектрометра. Этот метод был предложен Тальрозе в 1968 г. [428]. В этой работе для масс-спектрального анализа при электронном ударе эффективно использовалось менее 0,1% образца. Мак Лафферти применил этот несколько модифицированный метод для ЖХ—МС с химической ионизацией, что позволило анализировать от 1 до 10% образца [429]. Этот метод получил дальнейшее развитие в современных приборах с химической ионизацией. Перед входом в источник ионов, охлаждаемый жидким азотом, установлена диафрагма с диаметром отверстия 10 мкм, соответствующим вязкостному поведению растворителя. В источник с химической ионизацией попадает приблизи-

тельно 1% элюата из колонки (скорость потока около 1 мл/мин), причем пары растворителя играют в этом случае роль реагента. Несмотря на очень низкую пропускную способность этого сочленения, предел чувствительности метода лежит ниже нанограммовой области. Помимо этого значительным преимуществом является простота конструкции. К недостаткам следует отнести необходимость точного контроля температурного градиента между ионным источником и вводом элюата. В случае большого повышения температуры элюата может происходить вскипание растворителя и как следствие этого нарушение потока, поступающего в ионный источник. С другой стороны, слишком низкая температура приводит к резкому уменьшению количества элюента, поступающего в источник ионов. Существенным недостатком является также наличие диафрагмы, имеющей малое отверстие, которое может легко забиваться какими-нибудь микрочастицами, иногда присутствующими в элюате. Кроме того, охлаждение жидким азотом представляет известное неудобство при работе таких систем.

Основной недостаток непосредственного ввода элюата из колонки жидкостного хроматографа заключается в крайне незначительном количестве образца, используемого для масс-спектрального анализа. Эффективное использование струйных сепараторов для обогащения в ГХ—МС-системах побудило искать аналогичные пути обогащения в случае применения для аналитических целей ЖХ—МС-приборов. Сравнительно недавно [430] появилось описание струйного сепаратора для соединения масс-спектрометра с химической ионизацией с микроколонкой жидкостного хроматографа (поток 8 мл/мин). При коэффициенте обогащения, равном 6, эффективность составляла 80% для бифенила при использовании в качестве растворителя смеси ацетонитрил—вода. Несколько видоизмененный вариант [431] использования для обогащения струйного сепаратора заключается в следующем. Сфокусированный на струе, выходящей из сопла сепаратора, лазерный луч моментально испаряет растворитель, пары которого быстро откачиваются форвакуумным насосом, и предварительно обогащенный молекулярный поток через щель попадает в камеру, где может осуществляться либо химическая ионизация, либо пропускание потока в квадрупольный масс-фильтр, работающий только в высокочастотном режиме (т. е. в режиме пропускания), проходя который молекулы образца попадают под электронный удар. Образующиеся положительные и отрицательные ионы, проходя второй квадрупольный масс-фильтр, регистрируются двойной умножительной системой. Недостатком метода является то, что некоторые термически лабильные соединения подвергаются пиролизу до ионизации. Следует также отметить низкий коэффициент передачи образца в масс-спектрометр.

Кроме этих способов переноса обогащенного образца от колонки к масс-спектрометру широкое распространение получи-

Рис. V.4. Соединение жидкостного хроматографа и масс-спектрометра посредством «движущейся ленты»: 1 — испаритель; 2 — очистительный нагреватель; 3 — вакуумный шлюз; 4 — инфракрасный нагреватель; 5 — направляющее устройство; 6 — движущаяся лента; 7 — ввод элюата из колонки хроматографа.



ли методы механического переноса элюента посредством движущейся бесконечной ленты [432]. Вначале для этой цели использовали движущуюся проволоку, однако крайне низкий процент переноса ($\approx 1\%$) привел к необходимости заменить проволоку лентой из нержавеющей стали шириной 0,3 см. На рис. V.4 схематически изображено устройство для перевода образца от колонки хроматографа к источнику масс-спектрометра с помощью бесконечной движущейся ленты. Конец колонки находится в непосредственном контакте с движущейся лентой, и элюат попадает непосредственно на ленту. Мертвый объем в этом случае равен нулю. Скорость ленты согласуют с переносимым на ленте потоком растворителя, который может составлять от 1,5 мл/мин для летучих неполярных растворителей (гексан) до 0,1 мл/мин для воды. После попадания на ленту тонкая пленка элюата переносится к инфракрасному излучателю, под действием которого происходит быстрое предварительное испарение растворителя. Растворенное вещество и остаточный растворитель на той же бесконечной движущейся ленте через два вакуумных шлюза переносятся в масс-спектрометр. При проходе ленты через нагреваемую вакуумную камеру, сообщаемую с источником ионов, происходит моментальное испарение образца и проникновение его в источник ионов. После камеры установлен дополнительный очистительный нагреватель. Количество остаточного растворителя, попадающего в ионный источник, обычно составляет 10^{-7} г/с, что гораздо ниже количества, используемого при химической ионизации (10^{-4} г/с). Следовательно, в этом случае можно применять для ионизации электронный удар или химическую ионизацию с желаемым газом-реагентом. Летучие буферные растворы мо-

Таблица V.2. Сравнительные характеристики ЖХ — МС-переходных устройств

Тип соединения	Электронный удар	Химическая ионизация	Эффективность, %	Поток растворителя
Непосредственное соединение	Не используется	Используется	0,3—1	10 мкл/мин
Струйный сепаратор	Используется, производительность низкая	»	1	0,5—1,0 мл/мин
«Движущаяся лента»	Не используется	»	30—40	0,1—1,5 мл/мин

гут испаряться в источнике и влиять на характер химической ионизации. Для устранения этого влияния надо применять нелетучий буфер, который можно удалять с ленты механически.

В табл. V.2, частично заимствованной из работы [433], приведены сравнительные характеристики трех видов соединений жидкостного хроматографа и масс-спектрометра. Данные таблицы могут быть использованы для выбора подходящего соединения при решении тех или иных аналитических задач.

МЕТОДЫ ИОНИЗАЦИИ И ИСТОЧНИКИ ИОНОВ

Среди методов ионизации, применяемых в масс-спектрометрии, наиболее широко используют электронный удар. Однако в последнее время при решении большого числа аналитических задач применяют химическую ионизацию, ионизацию полем, полевую десорбцию и ионизацию при атмосферном давлении. Выбор метода ионизации определяется в основном объектами исследования. В ХМС-анализе воздуха используют все методы ионизации, за исключением полевой десорбции. Естественно, что способ ионизации молекул в значительной степени отражается на конструктивных особенностях и характеристиках ионных источников, применяемых в ХМС-анализе. Экспоненциальный рост числа работ, посвященных исследованиям загрязнений воздушной среды с применением хромато-масс-спектрометрии, как дополнения и развития хроматографии, связан с улучшением характеристик существующих приборов. Ниже обсуждаются наиболее часто применяемые методы ионизации в ХМС-анализе примесей. Кроме того, показаны возможности применения того или иного метода и описываются некоторые конструктивные особенности соответствующих ионных источников.

Все ионные источники, кроме источников ионизации, работающих при атмосферном давлении, имеют некоторые общие черты. Они, как правило, имеют ионизационную камеру, в которой непосредственно происходит ионизация молекул образца под действием электронов, эмиттируемых катодом, или образование ионной плазмы в случае химической ионизации. Образующиеся заряженные фрагменты под действием разности потенциалов между отражателем и вытягивающим электродом поступают в систему линз, фокусирующих ионный луч. Затем под действием ускоряющего потенциала ($1 \cdot 10^3$ — $8 \cdot 10^3$ В для магнитоотклоняющих и 10—20 В для квадрупольных масс-анализаторов), приложенного к соответствующему электроду, заряженные частицы попадают в анализатор. Источник ионов соединен с диффузионным насосом, создающим в системе вакуум, необходимый для более эффективной ионизации, а также обуславливающий беспрепятственный проход ионов в камеру анализатора. Масс-анализатор имеет, как правило, автономную вакуумную систему, что позволяет сделать независимым длину

свободного пробега частицы в анализаторе от давления в ионном источнике.

Электронный удар. Наиболее часто используемый источник с ионизацией электронным ударом применяют в масс-спектрометрах различных типов. Он дает хорошую воспроизводимость масс-спектров, и его характеристики позволяют применять его при анализе очень многих классов соединений, входящих в состав сложных смесей, загрязняющих воздушную среду. Катод представляет собой вольфрамовую или ренийевую нить (ленту), которая, нагреваясь под действием электрического тока, эмитирует электроны, ускоряемые под действием потенциала (5—100 В), приложенного между катодом и ионизационной камерой. Ионы образуются в результате обмена энергией между ускоренными электронами и молекулами образца. Большинство органических соединений имеет потенциалы ионизации, лежащие в пределах 6—20 эВ. Эффективность ионизации увеличивается с ростом энергии ионизирующих электронов и достигает некоторого постоянного значения приблизительно при 50 эВ. Поэтому в электроноударных источниках для ионизации молекул образца обычно применяют электроны с энергией 70—80 эВ, что позволяет получать хорошо воспроизводимые масс-спектры.

Конструкция источника ионов предусматривает его прогрев до 300—400 °С, что предотвращает адсорбцию молекул образца на внутренних поверхностях и уменьшает «эффект памяти». Современные приборы (например, Varian MAT 311A) имеют ток эмиссии около 3 мА. Такой высокий ток эмиссии при токе накала 3—4 А позволяет значительно увеличить эффективность ионизации. Применение электроноударных источников позволяет получить интерпретируемый масс-спектр при анализе небольших образцов (1—10 нг). При использовании методики контроля (мониторинга) нескольких выбранных ионов (ионная масс-хроматография) чувствительность значительно увеличивается. Предел детектирования при этом достигает 1 пг и ниже в случае хорошо отъюстированных систем. Использование для ионизации низкоэнергетических электронов в режиме хромато-масс-спектрометрирования при решении некоторых специальных задач принципиально возможно, но трудно осуществимо. Высокий ток накала катода требуется для поддержки постоянного тока эмиссии электронов, что затруднительно при получении электронов с низкой энергией.

Химическая ионизация. Большой избыток энергии ионизации, передаваемый молекуле образца, часто приводит к тому, что в масс-спектрах многих соединений под действием электронного удара отсутствуют пики молекулярных ионов. В этом случае задача обычно решается с помощью метода химической ионизации молекул образца [434, 435]. Ионизирующие электроны, имеющие энергию порядка 200—500 эВ, сталкиваются с молекулами газа-реагента (обычно метан, изобутан и др.),

находящимися при относительно высоком давлении ($1,3 \cdot 10^1$ до $2 \cdot 10^2$ Па). В результате этого взаимодействия из метана, например, образуются заряженные частицы CH_5^+ и C_2H_5^+ , которые, взаимодействуя с молекулами образца или как кислота Бренстеда или как акцептор протона, образуют в зависимости от природы молекулы М квазимолекулярные ионы или $(\text{M}+1)^+$ или $(\text{M}-1)^+$. Энергия возбуждения ионов при электронном ударе равна $4,60 \cdot 10^2$ — $5,02 \cdot 10^2$ кДж/моль, в то время как энергия квазимолекулярных ионов, образующихся при химической ионизации, обычно составляет $2,09 \cdot 10^2$ — $3,35 \cdot 10^2$ кДж/моль.

Таким образом, по сравнению с электронным ударом химическая ионизация является более мягким процессом, и образующийся квазимолекулярный ион более стабилен, нежели «чисто» молекулярный ион.

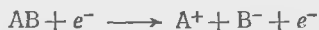
Образование отрицательных ионов может осуществляться также и при взаимодействии электрона и молекулы образца, причем это взаимодействие может происходить по различным механизмам. Во-первых, это может быть резонансный захват электрона:



во-вторых, диссоциативный резонансный захват электрона:



в-третьих, образование ионной пары:



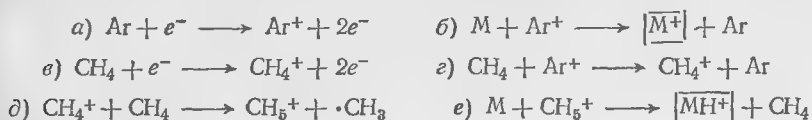
Протекание этих процессов в значительной степени зависит от энергии электронов. Первому случаю отвечает энергия электронов, близкая к 0 эВ, диссоциативный электронный захват наблюдается при энергии электронов 0—15 эВ и образование ионных пар требует энергии свыше 10 эВ.

Говоря о конструктивных особенностях источников с химической ионизацией, можно отметить, что высокая скорость потока (до 10 мл/мин) газа-реагента требует соответственно увеличения производительности диффузионных вакуумных насосов, снабженных эффективными вакуумными ловушками.

Для получения спектра чистого вещества с помощью метода химической ионизации достаточно 1—10 нг образца. При работе в режиме масс-фрагментографии чувствительность достигает пикограммовой области. Помимо метана и изобутана иногда при решении специальных задач применяют реагенты для селективной ионизации. Например, аргон-водяную смесь используют для определения небольших количеств образца. Аммиак в основном используют для определения функциональных групп в органических соединениях. Кислород и водород используют как реагенты для химической ионизации в масс-спектрометрии отрицательных ионов.

Основным отличием масс-спектров химической ионизации от обычных электроноударных спектров является наличие ин-

тенсивного пика иона $(M+1)^+$, соответствующего протонированному молекулярному иону. Кроме того, использование метана в качестве газа-реагента обуславливает появление характерного пика $(M+29)^+$. Например, пик иона $(M+1)^+$ в масс-спектрах химической ионизации полициклических ароматических углеводородов является максимальным, что связано с большим сродством к протону этих соединений. Однако это не приводит к каким-либо существенным отличиям в масс-спектрах изомерных полициклических ароматических углеводородов. Если же в качестве газа-реагента использовать смесь аргона и метана, то в ионном источнике будет происходить ряд реакций. Во-первых, аргон ионизируется под действием электронного удара. Затем происходит образование молекулярного иона вещества в результате обмена зарядом между положительным ионом аргона и молекулой компонента. Параллельно этому происходит ионизация метана как под действием электронного удара, так и путем обмена заряда с ионом аргона. Наконец, образующийся в результате обмена протона между CH_4^+ и CH_4 ион CH_5^+ , взаимодействуя с молекулой определяемого изомера пробы, дает протонированный молекулярный ион. Суммарно это можно представить следующим образом:



Отношение количеств ионов, образующихся в результате реакций обмена зарядами и обмена протонами (б и е) и, следовательно, отношение интенсивности ионов $(M)^+$ и $(M+1)^+$ пропорционально отношению потенциала ионизации и сродства к протону для каждого изомерного полициклического ароматического углеводорода. Так как потенциалы ионизации полициклических ароматических углеводородов зависят от специфических структурных особенностей молекул, то при использовании смеси аргон — метан в качестве газа-реагента при химической ионизации различным изомерам соответствуют различные спектры. Это хорошо видно из сравнительного рассмотрения спектров антрацена и фенантрена (рис. V.5) [290]. Следует отметить, что, хотя метод и позволяет различать, например, такие изомеры, как метилантрацен и метилфенантрен, однако определить место присоединения алкильного заместителя не представляется возможным. Тот факт, что отношение интенсивностей ионов $(M+1)^+/(M)^+$ коррелирует со значениями потенциалов ионизации, объясняется понижением тенденции процесса переноса электрона и соответственно эффективности переноса заряда с увеличением потенциала ионизации. При этом предпочтительным становится процесс переноса протона. Таким образом, чем меньше интенсивность пика M^+ , тем больше становится интенсивность пика $(M+1)^+$.

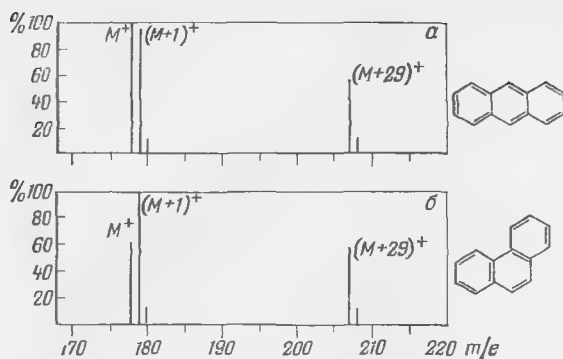
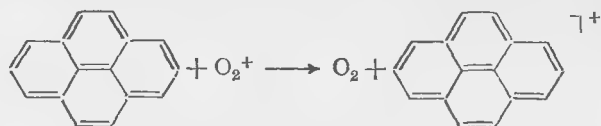


Рис. V.5. Масс-спектры антрацена (А) и фенантрена (Б), полученные при химической ионизации с использованием в качестве газа-реактанта смеси аргон — метан.

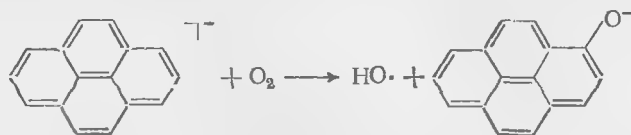
Еще один вариант определения ПАУ с помощью химической ионизации предусматривает использование кислорода в качестве газа-реактанта. Под действием электронного удара кислород продуцирует как положительные O^+ , O_2^+ , так и отрицательные ионы O^- и O_2^- . Для предотвращения протекания экзотермической реакции между O^- и молекулами изомеров полиароматических соединений в реагирующий газ вводят до 10% водорода, в результате чего осуществляется реакция



Ионно-молекулярная реакция между ароматической системой (например, пиреном) и ионом O_2^+ приводит к образованию молекулярного иона M^+ и нейтральной молекулы кислорода:



Полученный при этом масс-спектр идентичен спектру, получаемому при ионизации низкоэнергетическими электронами, но, в отличие от последнего, метод химической ионизации не приводит к потере чувствительности. С другой стороны, реакция с нейтральной молекулой кислорода, протекающая по схеме



приводит к появлению интенсивного пика иона $(M+15)^-$ в спектре отрицательных ионов. Применение для анализа масс-спектрометра специальной конструкции, в источнике которого одновременно генерируются положительные и отрицательные квазимолекулярные ионы, чередующимися импульсами извлекаемые из источника и через масс-анализатор попадающие на два электронных умножителя для положительных и отрица-

тельных ионов, позволяет получать одновременно спектры положительных и отрицательных ионов.

Такой метод применен для идентификации в смесях хроматографически неразделенных полиядерных изомерных ароматических соединений [436]. Бенз[а]пирен, бенз[е]пирен, перилен имеют одинаковые масс-спектры положительных ионов и одинаковые времена хроматографического разделения. Для идентификации использовали отношения интенсивностей пиков, характеризующих молекулярную массу в спектрах отрицательных и положительных ионов: M^- и $(M+1)^+$ {для бенз[е]пирена $(M-1)^-$ и $(M+1)^+$ }, которое для разных изомеров различается на два порядка. Анализ показал применимость этого метода для анализа указанных изомеров в смесях. Преимущество этой методики заключается в том, что интенсивность пика квазимолекулярного отрицательного иона на 2 порядка выше интенсивности положительного иона. Кроме того, решение структурных аналитических задач намного упрощается при использовании обоих спектров положительных и отрицательных ионов.

Полевая ионизация. Ионизация полем осуществляется путем удаления электрона из молекулы под действием электрического поля с высоким потенциалом порядка $8 \cdot 10^3$ В, которое создается у поверхностей с максимальной кривизной (острие, лезвие, тонкая проволока диаметром 10 мкм). В этом случае под действием значительного градиента потенциала (10^7 — 10^8 В/см) происходит деформация атомного потенциального барьера, что приводит к квантовому туннельному переходу валентного электрона молекулы к положительно заряженному электроду. В анализатор поступают положительные ионы, выталкиваемые и ускоряемые анодом. Молекулярный ион, образовавшийся под действием поля, обладает некоторой избыточной энергией, но поскольку она невелика, например, по сравнению с электронным ударом, то происходят в основном первичные процессы фрагментации [437].

Приборы с ионизацией полем имеют чувствительность на порядок ниже чем, например, электроноударные источники, однако с их помощью можно регистрировать пики молекулярных ионов лабильных соединений. В этом смысле можно сравнить спектры полевой ионизации с низкоэнергетическими электроноударными спектрами. Отсутствие части информации о фрагментации целиком восполняется преимуществом получения пика молекулярного иона почти для всех соединений. К недостаткам метода следует отнести его несколько пониженную чувствительность по сравнению с таковой при химической ионизации и электронном ударе. Ионизация полем в комбинации ГХ—МС [438] позволяет получать рабочий спектр при анализе 100 нг чистого компонента в смеси.

Модификацией ионизации полем является так называемая полевая десорбция [437], при которой анализируемый образец

наносят непосредственно на эмиттер масс-спектрометра. С помощью этого метода удастся анализировать термически лабильные соединения с большой молекулярной массой. Технику полевой десорбции применяют при качественном и количественном анализе смесей углеводородов тяжелых нефтяных фракций, а также продуктов пиролиза технических полимеров, загрязняющих воздух в виде аэрозолей. Десорбцию полем применяют также при анализе частиц, находящихся в загрязненном воздухе [439]. Хотя полевая десорбция имеет очень высокую чувствительность, для получения спектра достаточно 15 нг образца, применять подобные источники в ХМС-анализе пока не представляется возможным. Однако в работе [440] показана возможность анализа многокомпонентных сложных смесей с помощью полевой десорбции при программировании тока эмиттера для фракционирования смесей. Образец (0,2—1 мкг) с помощью микрошприца наносят на эмиттер из вольфрамовой проволоки с выращенными при высокой температуре углистыми дендритами. Ток эмиттера линейно увеличивался от 0 до 60 мА со скоростью 1 мА/мин. При этих условиях были получены масс-спектры некоторых поверхностно-активных веществ, могущих загрязнять воздух. Однако при полевой десорбции происходит взаимодействие компонентов смесей, влияющее на вид масс-спектров и на ток эмиттера, требующийся для десорбции компонентов.

Ионизация при атмосферном давлении. В последнее время кроме рассмотренных выше способов генерирования заряженных частиц из молекул образца в источниках ионов применяют так называемый метод ионизации при атмосферном давлении [441]. Для иницирования ионизации используют или β -излучение эмиттируемое пластинкой из радиоактивного изотопа ^{63}Ni , или коронный разряд. Ионизация осуществляется в атмосфере инертного газа (аргон, азот и др.) при атмосферном давлении. Процессы, происходящие при этом, до сих пор слабо изучены, некоторый прогресс в этом отношении достигнут авторами работы [442].

Ионный источник, работающий при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па, отделен от анализатора, обычно квадрупольного масс-фильтра, диафрагмой с диаметром отверстия около 25 мкм. Благодаря высокому давлению эффективность ионизации очень высока, в связи с чем резко возрастает чувствительность, что очень важно при определении следовых загрязнений. В режиме масс-фрагментографии предел чувствительности лежит ниже 10^{-14} г образца. Ионные источники с ионизацией при атмосферном давлении наиболее эффективно используют при сочетании жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Их можно использовать и в обычных ГХ—МС-системах при непосредственном соединении хроматографической колонки и масс-спектрометра.

Комбинированные источники ионов. Так как для работы в режиме ионизации требуется калибровка прибора по перфторкеросину (ПФК), то целесообразно использовать комбинированные источники полевой ионизации с ионизацией электронным ударом, позволяющей проводить необходимую калибровку. Кроме того, электроударные спектры при анализе сложных смесей дают, как правило, корректную информацию о классах присутствующих в воздухе соединений. С другой стороны, химическая ионизация позволяет зарегистрировать пики молекулярных ионов отдельных компонентов. Учитывая неудобство и длительность замены ионных источников во время проведения анализа, целесообразно сочетать химическую ионизацию и ионизацию электронным ударом в одном источнике. В связи с этим современные приборы оснащаются комбинированными ионными источниками. В этом случае переход от одного режима работы к другому осуществляется путем простого переключения.

Регистрация ионного тока. Одним из важных моментов при ХМС-анализе является регистрация изменений полного ионного тока. Полный ток соответствует концентрации заряженных фрагментов, находящихся в данный момент в источнике ионов. Увеличение тока однозначно связано с поступлением очередного компонента из колонки хроматографа в ионный источник.

Большинство приборов с двойной фокусировкой имеет электрод, находящийся между электрическим и магнитным секторами, на который попадает часть ионного луча, и таким образом осуществляется регистрация изменений концентраций ионов. Вообще существует несколько методов измерения полного ионного тока. Один из них представляет собой контроль с помощью пламенно-ионизационного детектора части потока, отводящегося из хроматографической колонки. Этот способ наряду с присущими ему достоинствами имеет существенный недостаток. Часть вещества теряется, уходя с этим потоком, что весьма нежелательно при определении следовых количеств компонентов, загрязняющих атмосферу.

В другом методе используют регистрирующий электрод, вводимый в источник непосредственно перед выходной щелью, который представляет собой пластинку, имеющую щель для прохода в анализатор основного количества ионного потока. Результирующий сигнал, обусловленный попаданием на электрод небольшой части общего ионного луча, усиливается и регистрируется. Этот метод обычно называют регистрацией полного ионного тока.

Так как гез-носитель (He) не удаляется полностью при сепарировании после выхода элюента из хроматографической колонки в ХМС-системе, его ионизированные молекулы вызывают очень большое усиление сигнала общего ионного тока, поскольку потенциал ионизации гелия составляет 24 эВ, а ионный источник работает при 70 эВ. В этом случае для «установки ну-

ля» можно применить компенсирующий потенциал. С другой стороны, можно для ионизации использовать электроны с энергией ниже потенциала ионизации гелия (20 эВ). Однако в этом случае происходит уменьшение чувствительности, и при регистрации масс-спектра необходимо автоматически переключать режим работы источника на 70 эВ в самом начале сканирования спектра.

В режиме циклического сканирования для построения диаграммы изменения общего ионного тока в масштабе реального времени в виде реконструированной хроматограммы на экране дисплея суммируют интенсивности всех массовых пиков, регистрируемых последовательно при всех циклах развертки. График, построенный таким образом, сходен по характеру с обычной хроматограммой, а так как интенсивность зависит от номера циклического сканирования, то значительно облегчается выбор циклов, нужных для обработки соответствующих масс-спектров. Реконструированная по полному ионному току хроматограмма и хроматограмма, полученная с помощью пламенно-ионизационного детектора, для одной и той же пробы несколько различаются, так как характер поведения молекул образца различен в этих двух видах детекторов.

Одним из наилучших методов для регистрации полного ионного тока является применение дублирующего электроноударного источника ионов, в который поступает небольшая часть элюента из хроматографической колонки. Ионизирующие электроны этого источника имеют энергию 20 эВ, и таким образом исключается влияние газа-носителя (He). В приборах Varian MAT 311A и 112 осуществляется именно такой способ регистрации ионного тока.

Детектирование по полному ионному току не может быть применено при использовании источника химической ионизации, так как в этом случае присутствие газа-реагента обуславливает очень большой ионный ток. Чтобы избежать повреждения электронного умножителя сильными сигналами, можно проводить сканирование массовой шкалы с массы большей, нежели молекулярная масса газа-реагента. В приборах с химической ионизацией целесообразно применять квадрупольный масс-фильтр в качестве анализатора. Если постоянный потенциал, подаваемый на стержни квадруполья, равен нулю, то масс-фильтр пропускает только ионы, масса которых выше некоторой определенной величины значения, зависящего от первоначального значения высокой частоты. Например, в случае метана в качестве газа-реагента регистрацию обычно начинают с ионов, имеющих отношение массы к заряду $m/e=29$. Таким образом, можно избежать попадания на электронный умножитель больших сигналов, сообщаемых молекулами газа-реагента. В этом случае чувствительность при регистрации полного ионного тока сохраняется.

Важнейшим элементом любого масс-спектрометра является масс-анализатор, основная функция которого заключается в разделении ионного луча на пучки, содержащие заряженные частицы определенной массы и энергии. Классификация приборов определяется типами их анализаторов, в связи с чем различают: магнитные (простая и двойная фокусировка), квадрупольные, время-пролетные и другие масс-спектрометры. При анализе сложных многокомпонентных смесей, загрязняющих воздушную среду, в основном применяют магнитные и квадрупольные приборы.

Основной характеристикой любого анализатора масс является его разрешающая способность, которая зависит от типа применяемой фокусировки. Разрешающая способность характеризует возможность системы отдельно регистрировать два соседних иона с разностью масс ΔM обычно на уровне 10% высоты соответствующих пиков. Если M — масса какого-то иона, то разрешающая способность определяется соотношением $R = M/\Delta M$. В зависимости от разрешения масс-спектрометры подразделяют на приборы низкого разрешения ($R < 1000$) и приборы высокого разрешения ($R \geq 10000$). Основным преимуществом приборов высокого разрешения является возможность точно измерять молекулярную массу, что позволяет определить элементный состав данного иона.

Магнитные анализаторы. Впервые предложенный Демпстером для фокусировки ионных пучков, выходящих из источника, секторный магнит используют и по сей день в большинстве масс-спектрометров этого типа. Принцип работы магнитного анализатора хорошо известен, и мы не будем останавливаться на нем подробно. Напомним только, что движущаяся частица, имеющая заряд e и массу m , попадая в перпендикулярное направлению движения магнитное поле H с начальной скоростью v , будет двигаться по окружности радиуса r . Перпендикулярное магнитное поле действует на частицу с силой Hev , которая уравнивается центробежной силой mv^2/r . Тогда $Hev = mv^2/r$, откуда $r = mv/eH$. С другой стороны, так как заряженные частицы движутся под действием ускоряющего потенциала U , то их кинетическая энергия равна $eU = mv^2/2$. Объединяя эти уравнения, получим основное уравнение масс-спектрометра

$$r = \sqrt{\frac{m}{e} \frac{2U}{H^2}}$$

Согласно которому частицы с определенным отношением массы к заряду будут одинаково отклоняться магнитным полем. В практике для последовательной фокусировки ионов на щель коллектора применяют плавное изменение напряженности маг-

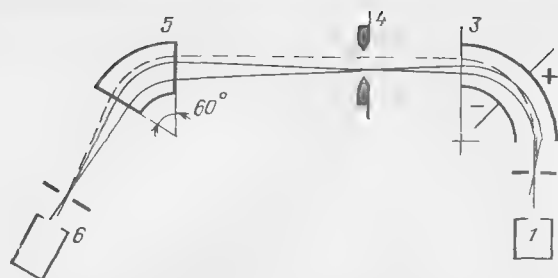


Рис. V.6. Схема масс-спектрометра Нира — Джонсона:

1 — источник ионов; 2, 4 — фокусирующие щели; 3 — электростатический сектор; 5 — магнитный сектор; 6 — детектор.

нитного поля. Этот принцип носит название простой фокусировки и используется в приборах низкого разрешения.

Для получения более высокой разрешающей способности используют двойную фокусировку с помощью различных сочетаний магнитного и электростатического анализаторов. На рис. V.6 схематически изображена фокусировка, применяемая в приборе высокого разрешения, предложенная Ниром и Джонсоном. Принцип работы таких систем заключается в том, что предварительно ускоренные (потенциалом U) заряженные частицы e подвергаются действию электрического поля B . При этом на ионы, имеющие кинетическую энергию $eU = mv^2/2$ будет действовать центробежная сила согласно уравнению $eB = mv^2/r$. Таким образом, согласно уравнению $r = 2U/B$ все частицы, имеющие одинаковую кинетическую энергию, ускоренные потенциалом U , в поле B будут двигаться по одной кривой радиуса r . Другими словами, в электростатическом секторе осуществляется как бы фокусировка по кинетическим энергиям, т. е. после прохода электростатического анализатора получается моноэнергетический пучок заряженных частиц, который при последующем прохождении перпендикулярного магнитного поля разделяется по массам.

С помощью современных приборов с двойной фокусировкой, имеющих разрешение порядка $5 \cdot 10^4$, возможно измерять точно значение массы, что позволяет определять элементный состав образующихся фрагментов.

Квадрупольные анализаторы. Помимо магнитных анализаторов широкое распространение приобрели так называемые квадрупольные масс-фильтры. Характеристики магнитоотклоняющих и квадрупольных приборов приведены в табл. V.3 [443]. Данные этой таблицы показывают, что пока не существует универсального инструмента, позволяющего решать все без исключения задачи при анализе воздушных загрязнений. Предпочтение тому или иному типу приборов следует оказывать, исходя из особенностей решаемой аналитической задачи. Однако при применении масс-спектрометра в сочетании с хроматографом для анализа загрязнений обычно достаточно использовать приборы низкого разрешения, позволяющие получить характерный масс-спектр того или иного компонента сложной смеси, часто называемый его «отпечатком пальцев». Кроме того, при анали-

Таблица V.3. Характеристики магнитных и квадрупольных масс-анализаторов

Характеристика	Масс-анализаторы	
	квадруполь- ный	магнитный
Низкое разрешение ($R < 1000$)	+	+
Среднее и высокое разрешение ($R > 10\,000$)	—	+
Регистрируемый диапазон массовых измерений		
до 1000 а. е. м.	+	+
выше 1000 а. е. м.	—	+
Линейная шкала развертки спектра	+	—
Возможность высокой скорости переключения при регистрации пиков		
менее 30% всей шкалы	+	+
более 30% всей шкалы	+	—
Легкость осуществления полного автоматического управления	+	—

зе загрязнений воздушной среды обычно не требуется область массовых чисел, превышающих 1000 а. е. м. С целью повышения чувствительности и понижения уровня обнаруживаемых концентраций следовых количеств известных токсических соединений присутствующих в загрязненном воздухе масс-спектрометр часто используют в качестве специфического детектора нескольких выбранных пиков ионов (ионная масс-хроматография). При таком режиме работы хромато-масс-спектрометра решающую роль играет возможность быстрого переключения при регистрации выбранных пиков ионов. Поэтому часто квадрупольные масс-анализаторы характеризуют как приборы, предназначенные исключительно для ХМС-анализа.

Немаловажным фактором является также возможность полной автоматизации управления работы прибора в ходе анализа, что имеет большое значение, например, при контроле производственных процессов. Однако трудности, связанные с осуществлением полного автоматического управления магнитоотклоняющими масс-спектрометрами, в последние годы успешно преодолеваются. Согласно данным работы [444], использование слоистых магнитов, в которых отрицательные эффекты вихревых токов практически сведены к нулю, позволило увеличить скорость сканирования до 0,1 с на декаду масс. Короткая продолжительность всего цикла 0,3 с позволила осуществить управление масс-спектрометром с помощью ЭВМ. Кроме всего перечисленного приборы с квадрупольным масс-анализатором обладают относительно низкой стоимостью, компактны и имеют относительно небольшую массу.

Принцип работы квадрупольного масс-фильтра основан на том, что предварительно ускоренные заряженные частицы определенной массы под действием соответствующим образом подобранных постоянного и переменного потенциалов, приложенных к стержням квадруполя, начинают осциллировать в пло-

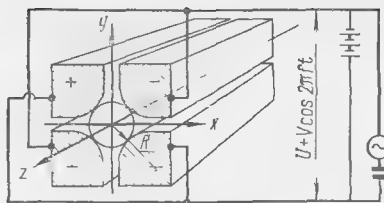


Рис. V.7. Схема квадрупольного масс-фильтра.

скости, перпендикулярной к оси квадруполь, и могут либо отклоняться от оси движения, либо, проходя через фильтр, достигать детектора.

Конструктивно квадрупольный масс-фильтр представляет собой четыре параллельно расположенных стержня круглого или гиперболического сечения, к которым приложено постоянное и переменное напряжение. Схема квадруполь изображена на рис. V.7. Так как в подавляющем большинстве публикаций, посвященных аналитическим приложениям масс-спектрометрии, принцип работы квадрупольного масс-фильтра не освещается, мы решили до некоторой степени восполнить этот пробел.

В квадрупольном масс-фильтре, впервые предложенном в 1953 г. Паулем и Стейнведем, использовано квазистационарное переменное электрическое поле, сила которого пропорциональна расстоянию от заданной прямой, например оси z (см. рис. V.7). Потенциал φ между стержнями квадруполь описывается уравнением

$$\varphi_{x,y} = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{R^2} \quad (V.1)$$

где U — постоянная составляющая напряжения; V — амплитуда переменной составляющей напряжения; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; t — время; R — кратчайшее расстояние от оси z до вершин стержней.

Стержни квадруполь попеременно находятся под напряжением $\pm (U + V \cos \omega t)$, т. е. между двумя соседними стержнями каждый раз существует постоянное напряжение U и переменное $V \cos \omega t$.

Под действием высокочастотного потенциала ускоренные в источнике ионов заряженные частицы, двигаясь вдоль оси z , начинают осциллировать в плоскости xy с возрастающей амплитудой. Часть ионов нейтрализуется, попадая на стержни квадруполь, а часть проходит его вдоль оси z . Движение заряженной частицы с массой m и зарядом e в таком квадрупольном «конденсаторе» описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{mR^2} (U + V \cos 2\pi ft) x &= 0 \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{mR^2} (U + V \cos 2\pi ft) y &= 0 \end{aligned} \quad \frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (V.2)$$

Эти выражения можно упростить, введя подстановки:

$$\xi = \pi f t; \quad a = \frac{2eU}{m\pi^2 f^2 R^2}; \quad q = \frac{eV}{m\pi^2 f^2 R^2} \quad (V.3)$$

после чего система принимает вид уравнений Матье:

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a + q \cos 2\xi) x = 0 \quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a + q \cos 2\xi) y = 0 \quad (V.4)$$

Уравнения (V.4) имеют в определенных областях параметров a и q так называемые «стабильные» решения, т. е. решения, которые при любых начальных условиях для всех значений ξ остаются ограниченными. Вне этих зон стабильности величины, отвечающие общим решениям, экспоненциально возрастают с ξ . Иными словами, в одном случае при $\xi \rightarrow \infty$ x и y имеют значения, находящиеся в определенных пределах, а в другом — неограниченно возрастают, что соответствует попаданию на стержни квадрупольной системы заряженных частиц. Заштрихованная область на диаграмме, изображенной на рис. V.8, соответствует ограниченным значениям координат x и y в зависимости от параметров a и q . Все ионы с одинаковой массой при фиксированных значениях R , U и V имеют на диаграмме одну рабочую точку (a, q) . Отношение a/q не зависит от массы иона

$$\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V} \quad (V.5)$$

Параметры a и q при одинаковом соотношении U/V лежат на диаграмме на одной прямой, проходящей через начало координат и имеющей угол наклона, зависящий от U/V . Если обозначить q_1 и q_2 абсциссы точек пересечения рабочей прямой с границами стабильной зоны, то для каждого значения q ($q_1 < q < q_2$), согласно выражению (V.3) при заданной частоте f и определенной амплитуде V , соответствует масса m ($m_2 > m > m_1$), причем

$$m_i = \frac{1}{q_i} \cdot \frac{eV}{\pi^2 f^2 R^2} \quad (V.6)$$

Рассмотрим два предельных случая. При $U=0$, $q_1=0$, $m_2=\infty$, $q_2 \simeq 0,9$ и $m_1 \simeq eV/\pi^2 f^2 R^2$, т. е. при постоянном напряжении на стержнях квадрупольа равно нулю, через масс-фильтр будут пропускаться все ионы с массой $m > m_1$.

Второй предельный случай соответствует касанию рабочей прямой на диаграмме вершины заштрихованной области. При этом определенном угле наклона

$$\frac{U}{V} = 0,16784; \quad U = 1,212 m R^2 f^2; \quad V = 7,222 m R^2 f^2 \quad (V.7)$$

Таким образом, в этом случае постоянная величина $U = 0,16784 V$ дает $q_1 = q_2$ и, следовательно, $m_1 = m_2 = m$, т. е. при

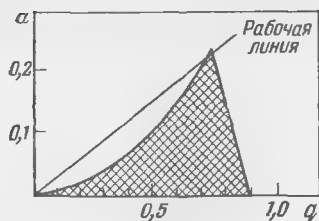


Рис. V.8. Область стабильности квадрупольной системы в зависимости от параметров a и q .

данном режиме через квадрупольную систему будут проходить ионы с определенной массой. Очевидно, уменьшение угла наклона рабочей прямой будет приводить к тому,

что через фильтр будут пропускаться не строго определенные массы. Чем меньше угол наклона, тем более широкая область масс будет достигать детектора. Таким образом, максимальный угол наклона рабочей линии при $U/V=0,16784$ соответствует максимальному разрешению квадрупольного масс-спектрометра. Сканирование масс-спектра осуществляется изменением величин постоянного и переменного напряжений, причем значение соотношения U/V должно быть постоянным.

К отличительным признакам квадрупольного масс-фильтра можно отнести линейную шкалу развертки масс-спектра, высокий коэффициент передачи ионов от источника к детектору и незначительную зависимость разрешающей способности от начального разброса ионов по энергиям.

ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Несмотря на значительные различия между временем выхода хроматографического пика (2—4 с) и временем циклической развертки масс-спектра в режиме высокого разрешения (5 с на декаду масс), необходимо было подобрать условия, позволяющие объединить масс-спектрометр высокого разрешения и хроматограф, оснащенный капиллярными колонками, не оказывая влияния на рабочие характеристики обоих приборов.

Сочетание капиллярной хроматографии и масс-спектрометрии является, как отмечалось выше, уникальным методом для выяснения структуры компонентов, входящих в состав сложных смесей органических соединений, загрязняющих воздушную среду. Масс-спектры низкого разрешения в подавляющем большинстве случаев вполне удовлетворяют требованиям идентификации компонентов сложных смесей. Однако часто возникает некоторая неопределенность в интерпретации полученных результатов. Этим, собственно, и объясняется развитие метода приложения масс-спектрометрии высокого разрешения к решению данных проблем, так как знание точных масс фрагментов, образующихся при диссоциативной ионизации, в ряде случаев имеет решающее значение для однозначной характеристики структуры данного соединения.

Комбинация газового хроматографа и масс-спектрометра высокого разрешения (ГХ—МСВР) принципиально ничем не

отличается от подобной комбинации с масс-спектрометром низкого разрешения, но практическое осуществление этого потребовало решения ряда специальных технических задач. Основная трудность заключалась в согласовании времени развертки спектра высокого разрешения и времени выхода хроматографического пика. Основные требования, предъявляемые к узлам ГХ—МСВР-системы аналогичны требованиям для ГХ—МС-систем. Не должно происходить химических превращений на внутренних поверхностях хроматографической системы и в ХМС-переходном устройстве. Перенос образца от хроматографа к масс-спектрометру, как и в случае ГХ—МС-анализа, должен осуществляться как можно более эффективно, однако в случае ГХ—МСВР-систем это требование приобретает особое значение, так как чувствительность метода ниже.

Сохранить высокое разрешение инструмента для точного определения элементного состава данного компонента при высокой скорости сканирования массовой шкалы при ГХ—МС-анализе возможно при применении соответствующего ХМС-переходного соединения, которое довольно полно охарактеризовано в работе [445].

ИСКРОВАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Наряду с анализом газообразных продуктов важную проблему при исследовании атмосферных примесей представляет определение точного элементного состава жидких аэрозолей и твердых частиц, находящихся в загрязненном воздухе в виде пыли и летучей золы. Основную массу загрязнений такого рода составляют частицы, образующиеся при сжигании отходов и различных видов топлива, в особенности каменного угля. Согласно данным, приведенным в работе [446] в США за 1977 г., количество уловленной летучей золы, образовавшейся при сжигании топлива и отходов, составило 50 млн. т, причем это количество, по всей вероятности, удвоится к 1985 г. Основную массу летучей золы составляют кремний, алюминий, кислород, при этом следует иметь в виду, что в состав частиц входит в виде примесей с весьма низкими концентрациями большое число крайних токсичных элементов и их соединений, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека и животных. Данные, получаемые в результате элементного анализа, представляют несомненный интерес не только для санитарно-гигиенического контроля атмосферы. Они могут эффективно использоваться при решении проблем охраны окружающей среды, так как с помощью этих данных можно установить источники загрязнений и, кроме того, изучать процессы переноса загрязняющих частиц в атмосфере.

Применяемые для определения элементного состава аналитические методы должны удовлетворять ряду требований, одним из которых является возможность определения большого

числа элементов, так называемая многоэлементность анализа. Другое важное требование заключается в достижении возможно большей чувствительности, что позволяет использовать для анализа незначительные количества исследуемых образцов. Помимо этого немаловажное значение имеет быстрота проведения анализа. Ни один из широко применяемых аналитических методов не может удовлетворить всем этим требованиям. Методом рентгено-флуоресцентного анализа можно одновременно определить 10—15 элементов. Ограниченное число элементов определяется при применении эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Нейтронно-активационный анализ имеет несколько более широкий диапазон определяемых элементов — до 30 элементов. Наиболее существенным недостатком всех этих методов является их селективность, т. е. возможность получения обширной аналитической информации для одних элементов и отсутствие возможности получить необходимые данные при определении других элементов.

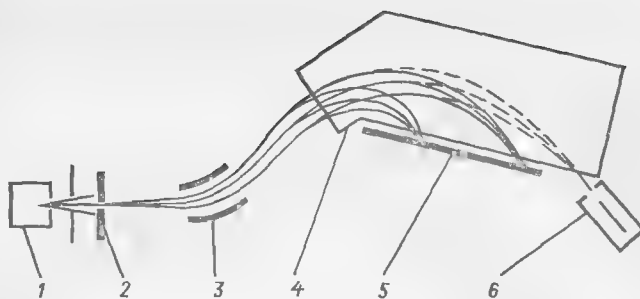
Одна из разновидностей масс-спектрометрического исследования воздушных примесей, сравнительно недавно получившая широкое распространение для определения элементного состава частиц, находящихся в загрязненном воздухе, носит название искровой масс-спектрометрии (ИМС). Как видно из названия, в данном методе для образования заряженных частиц в ионном источнике используется искровой разряд. В высокочастотном искровом источнике образуются главным образом однозарядные многоатомные ионы. Количество образующихся многозарядных ионов понижается в 5—10 раз на каждую ступень ионизации. Поэтому для анализа в ИМС используют в основном однозарядные ионы.

Ионизирующий искровой разряд образуется под действием импульсного высокого напряжения (50—100 кВ) переменного тока, между двумя электродами, один из которых обычно заключает в себе материал исследуемого образца. Помимо искрового разряда в приборах этого типа ионизация атомов исследуемого образца осуществляется также дуговым разрядом. При этом дуга зажигается импульсом высокого напряжения, а затем поддерживается приблизительно 100 мкс низким потенциалом постоянного тока. Так как заряженные частицы в более высоких состояниях ионизации образуются в значительно большем количестве, чем при искровом разряде, и соотношение между однозарядными и многозарядными ионами не изменяется во времени, то в случае ионизации дуговым разрядом для анализа используют все виды образующихся ионов. Недостатком этого метода ионизации по сравнению с ионизацией высокочастотным искровым разрядом являются значительные трудности, возникающие при анализе образцов, плохо проводящих электрический ток.

Из-за большого разброса по энергиям ионов, образующихся при высокочастотном искровом и дуговом разрядах, во всех

Рис. V.9. Схема масс-спектрометра Маттауха — Герцого:

1 — источник ионов; 2 — входная щель; 3 — электростатический сектор; 4 — магнитный сектор; 5 — фотопластинка; 6 — детектор.



масс-спектрометрах такого типа для разделения пучков заряженных частиц обычно используют масс-анализаторы с двойной фокусировкой (Маттаух — Герцог) с определенной последовательностью электрических и магнитных полей. Принципиальная схема такого прибора изображена на рис. V.9. В этом случае система щелей формирует пучки моноэнергетических ионов, образующихся в электростатическом секторе. Ионно-оптическая система, имеющая геометрию Маттауха-Герцого, фокусирует изображение выходной щели источника для всех ионов на одну фокальную плоскость. Это позволяет использовать фотопластинку для одновременной регистрации ионов в довольно широкой массовой области ($\Delta m \approx 300$ а.е.м.) при постоянном поле магнитного сектора. Такой метод регистрации легко позволяет проводить полуколичественную оценку содержания элементов в исследуемом образце с помощью автоматического денситометра по интенсивности затемнения линий на фотопластинке.

При идентификации элементов анализируемого образца по данным, полученным при регистрации масс-спектров на фотопластинках, обычно используют линии, соответствующие одним многозарядным моноатомным ионам. Степень почернения и положение линий в масс-спектрах содержат в себе необходимую информацию для определения элементов. Само собой разумеется, что интерпретация этих линий возможна только в том случае, если линии на фотопластине четко различимы. В некоторых случаях, когда недостаточное разрешение используемого прибора не позволяет различить рассматриваемые линии, для идентификации целесообразно использовать линии, соответствующие многозарядным ионам.

Существенную информацию при определении элементов заключают в себе соотношения интенсивностей, соответствующих различным ионизационным состояниям, которые зависят от элементов образца и типа ионного источника. Эти линии используют при определении концентраций определяемых элементов. Следует иметь в виду, что остаточные газы (например, N^+ , N_2^+), элементы входящие в состав материала источника, а также углеводороды могут искажать получаемые масс-спект-

ры, увеличивая интенсивность сигналов соответствующих ионов. Кроме того, следует учитывать возможность появления так называемых линий переноса заряда, возникающих за счет изменения ионизационных состояний многозарядных ионов в краевом поле электромагнита. Для рутинных исследований обычно не требуется высокого разрешения, и поэтому использование такой методики нецелесообразно из-за больших затрат времени на проведение анализа с детектированием ионов на фотопластинке.

Детектирование образующихся в источнике ионов может осуществляться также в режиме автоматического изменения магнитного поля. Этот способ регистрации искровых масс-спектров имеет две разновидности.

В одном случае при непрерывном изменении магнитного поля различные виды ионов, последовательно достигая детектора, регистрируются в течение крайне малых отрезков времени. Полученные таким способом масс-спектры могут быть использованы только при качественных оценках из-за плохой воспроизводимости, связанной с нестабильной работой ионного источника при искровом и дуговом разрядах. Неоднородность образца существенно снижает точность результатов, полученных в ходе анализа. Следует также отметить, что чувствительность такого метода детектирования, как правило, ниже, чем при регистрации ионных пучков на фотопластинке.

Еще одна разновидность электрического детектирования заключается в регистрации выбранных характеристических массовых линий элементов путем автоматического переключения напряженности магнитного поля или ускоряющего и фокусирующего напряжений. При этом ионный ток, соответствующий каждому выбранному виду ионов, интегрируется в течение значительно большего промежутка времени, что позволяет «сглаживать» нестабильность ионного тока разрядного источника и уменьшить влияние неоднородности образца на результаты анализа. Увеличение времени регистрации обуславливает также значительное повышение чувствительности этого способа детектирования по сравнению с таковой в методе последовательного сканирования всех массовых линий. Применение техники детектирования выбранных ионов при анализе образцов, содержащих неизвестные элементы, связано со значительными трудностями, что является существенным недостатком этого метода. Однако электрическое детектирование, сокращая время, требуемое для анализа, делает метод ИМС пригодным для рутинной эксплуатации, допускающей проведение исследований при относительно низком разрешении. Благодаря этому искровую масс-спектрометрию применяют при определении элементного состава следовых загрязнений в аэрозолях угольной пыли и продуктах газификации каменных углей.

Как отмечалось выше, искровой (дуговой) разряд образует- ся между электродами, состоящими из исследуемого образца

и токопроводящего материала. Обычно частицы образца, состоящие преимущественно из алюмосиликатов, оксидов металлов, плохо растворимых сульфатов и больших или меньших количеств углеродсодержащих фракций, непосредственно смешивают с порошком токопроводящего материала и прессуют в брикеты требуемых размеров. Крупные частицы летучей пыли и осадков, предварительно измельчают, отсеивают гомогенную фракцию (0,044 мм), затем смешивают с порошком проводящего материала и прессуют электроды. Использование более мелких фракций может приводить к неоднородности электродов, что сказывается отрицательным образом на результатах анализа. Следует иметь в виду, что в процессе измельчения образцов возможны потери легких фракций; кроме того, увеличивается вероятность загрязнения исследуемого образца посторонними примесями, а это крайне нежелательно, особенно при определении следовых количеств.

Анализируемые образцы жидких аэрозолей упаривают на измельченном токопроводящем порошке и затем прессованием изготавливают электроды. В качестве проводящего материала обычно используют порошок графита, так как использование для этой цели металлических порошков золота, серебра, алюминия может приводить к неравномерному испарению образца. Кроме того, при работе источника может изменяться проводимость электродов, что приводит к понижению воспроизводимости искры.

Для количественных определений в материал электродов вводят различные элементы в качестве внутреннего стандарта. Наиболее часто используют медь, несмотря на довольно высокое содержание этого элемента в исследуемых частицах летучей пыли. При этом медь в образцах определяют каким-нибудь другим методом, например с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии.

Дополняя сказанное, отметим, что значительное сокращение времени проведения анализа достигается автоматизацией приборов и использованием вычислительной техники. Автоматизация искрового масс-спектрометра [447] Jeol JMS-01 BM-2 с разрешением около 30 000 позволяет отделить большинство измеряемых ионов от многозарядных и многоатомных ионов. При этом используют магнитное ступенчатое сканирование и управление полем с помощью мини-ЭВМ, которую применяют также для обнаружения и обработки данных.

Таким образом, искровая масс-спектрометрия позволяет обнаруживать и количественно оценивать содержание большого числа различных элементов, находящихся в частицах, загрязняющих воздух. При этом возможно проведение анализа как металлов, так и токопроводящих образцов. Чувствительность метода намного превышает эту характеристику эмиссионного спектрального анализа и не уступает чувствительности нейтронно-активационного анализа, а в ряде случаев превосхо-

дит ее. Предел обнаружения составляет 1—10 ч/биллион, иногда доходит до 0,1 ч/биллион, причем воспроизводимость лежит в пределах 10—30% (для метода изотопного разбавления 3—7%). Точность анализа с помощью ИМС в обычном варианте не превышает 10—20% при самой тщательной калибровке. При использовании стандартов точность можно повысить до 5%. Высокая точность измерения достигается изотопным разбавлением. В этом случае измеряют соотношение изотопов, определяемых для полиизотопных элементов при добавлении к анализируемому образцу известного количества одного из изотопов. Изотопное соотношение сохраняется при всех операциях анализа и приготовления образца и может быть измерено с высокой степенью точности. В работе [448] описывается применение масс-спектрометрического метода анализа с изотопным разбавлением для аналитических исследований окружающей среды. Рассматриваются различные способы определения таких токсичных загрязнений, как Pb, Cd, Ta, хлоридов, бромидов, и др. Кроме того, приведены условия прямого определения индивидуальных соединений методом изотопного разбавления с помощью долгоживущих изотопов.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

С помощью ХМС-анализа обычно решают две задачи: идентификацию соединений, входящих в состав сложной смеси; определение возможных в данной пробе воздуха соединений с известными масс-спектрами. Решение подобных задач обычно связано с анализом литературы и библиотечных данных. Задачи первого типа обычно решают для получения возможно более полной картины о всех компонентах, загрязняющих воздух, например, при каком-то определенном технологическом процессе. Результат такого исследования как правило носит обзорный характер. При решении задач второго типа исследователя интересует информация о возможном наличии и количестве в данной сложной смеси определенного соединения с известными (в большинстве случаев) масс-спектром и временем хроматографического удерживания. Для этого достаточно зарегистрировать появление сигнала пика характеристического иона с определенным значением m/e в момент, соответствующий времени хроматографического удерживания данного соединения. Наибольшие трудности при решении этих задач возникают в связи с появлением неразрешенных многокомпонентных хроматографических пиков.

Существуют два подхода при решении подобных проблем; рассмотрим один из них. Для определения компонентов, обуславливающих появление неразрешенного пика хроматограммы, регистрацию масс-спектров осуществляют при циклическом сканировании массовой шкалы в автоматическом режиме. Иными словами, необходимо получить ряд масс-спектров по ме-

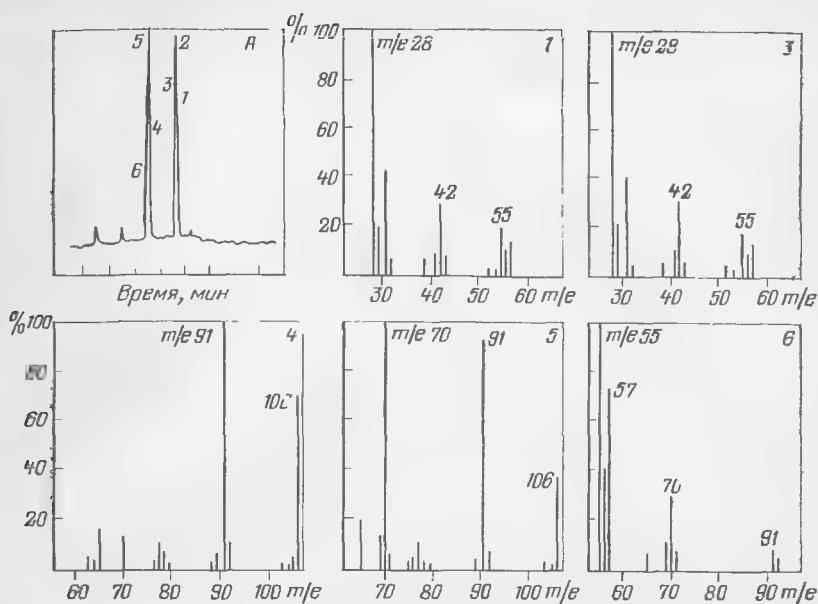


Рис. V.10. Хроматограмма (А) и масс-спектры, соответствующие обозначенным участкам:

1, 3 — втор-бутиловый спирт; 4 — этилбензол; 5 — изоамиловый спирт, 6 — амилсый спирт. (Спектр 2 ничем не отличается от 1 и 3)

ре увеличения, прохождения максимума и спада хроматографического пика. На рис. V.10 показан пример подобной методики. Первые три масс-спектра, соответствующие указанным точкам, абсолютно идентичны, в то время как для следующего хроматографического пика масс-спектры, снятые в аналогичных точках, резко отличаются друг от друга. Четко проявившиеся пики $m/e=91$ и $m/e=106$ в спектре № 4 указывают на наличие в смеси этилбензола. Эти пики отсутствуют в спектре № 6, представляющем спектр амилового спирта. Рис. V.10 достаточно хорошо иллюстрирует важность проведения такого контроля для получения корректных результатов при анализе сложных смесей.

Очевидно, что в результате такой процедуры получается несколько сот масс-спектров, обработать которые «вручную» не представляется возможным, поэтому осуществление подобной методики требует машинной обработки, т. е. использования ГХ—МС—ЭВМ-систем. На рис. V.11 представлена блок-схема подобной комбинации, в результате функционирования которой исследователь получает: масс-спектры (обычно записывающиеся на магнитные ленты или диски), хроматограмму, реконструированную по полному ионному току, и ионную масс-хроматограмму (масс-фрагментограмму).

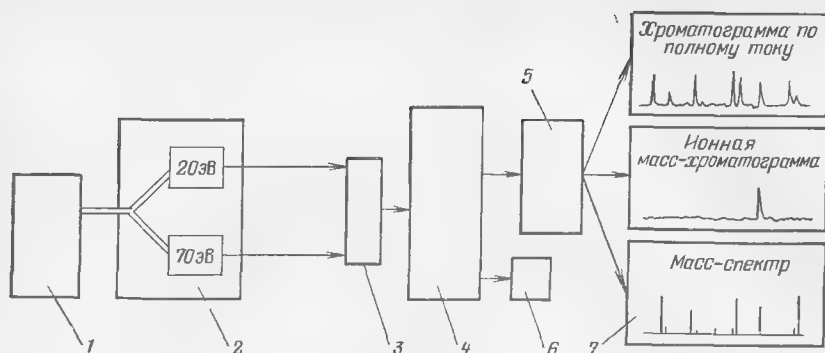


Рис. V.11. Схема анализа смесей методом хромато-масс-спектрометрии с применением компьютера:
1 — хроматограф; 2 — масс-спектрометр; 3 — интерфейс; 4 — компьютер; 5 — плоттер; 6 — дисплей; 7 — виды получаемой информации.

Ионная масс-хроматография является вторым путем, дающим возможность «разрешать» сложные хроматографические пики. Она заключается в мониторинге (непрерывный контроль) одного или нескольких выбранных пиков ионов масс-спектра известного соединения. В отечественной литературе принят термин «ионная масс-хроматография» как общее название метода непрерывного контроля выбранных ионов. Наряду с этим во многих публикациях, особенно зарубежных, часто встречаются такие термины, как «масс-фрагментография» и «масс-хроматография». Это просто два разных названия одного и того же метода. Когда регистрацию выбранного иона проводят в зависимости от номера спектра, т. е. получается хроматограмма, реконструированная по полному ионному току, где интенсивности как бы находятся в зависимости от номера сканируемого масс-спектра, то в этом случае обычно применяют термин «масс-фрагментография» (рис. V.12). В другом же случае выбранный ион или несколько ионов регистрируют по отношению ко времени хроматографического удерживания, это принято называть «масс-хроматографией».

Ионная масс-хроматография дает возможность производить анализ по выбранным характеристическим массовым пикам соединений или групп соединений. Этот способ чрезвычайно удобен при анализе неразрешенных хроматографических пиков, содержащих несколько соединений. Нестабильность колонного фона при программном подъеме температуры приводит к заметным искажениям масс-спектров, что значительно осложняет идентификацию компонентов примесей. К этому следует добавить, что система ГХ — МС — ЭВМ позволяет получать чистые масс-спектры соединений путем вычитания всех накладывающихся масс как фона, так и перекрывающихся соседних хроматографических пиков. Кроме того, наличие библиотеки масс-спектров при использовании ЭВМ позволяет про-

водить машинный поиск и идентификацию компонентов путем сравнения с данными, хранящимися на дисках или магнитных лентах.

Идентификация отдельных компонентов сложной матрицы включает предварительное отнесение неизвестных веществ к тому или иному классу соединений. Для этой цели используют пики молекулярных и основных осколочных ионов. В ряде случаев в дополнение к характеристическим пикам масс-спектров целесообразно рассматривать массы нейтральных фрагментов, образующихся из молекулярных ионов. Наиболее информативным для установления класса соединения и его идентификации является пик молекулярного иона, характерным признаком которого является наибольшее значение массового числа в «чистом» масс-спектре. Помимо этого, разность между значениями массового числа пика молекулярного иона и первичных осколочных ионов не может быть равной числам от 4 до 14. Если в масс-спектре отсутствует пик молекулярного иона, то при отнесении неизвестного соединения к тому или иному классу следует рассматривать наиболее интенсивные характеристические пики осколочных ионов, соответствующих наиболее характерным путям фрагментации молекулы.

При идентификации компонентов примесей для создания соответствующих алгоритмов наряду с качественными признаками используют количественные соотношения пиков масс-спектров. Наиболее широко распространенным является метод ионных серий, заключающийся в представлении масс-спектров в виде 14 линий, полученных суммированием интенсивностей пиков масс-спектра, различающихся по массе на 14 а.е.м., что соответствует массе гомологической разности CH_2 углеводоро-

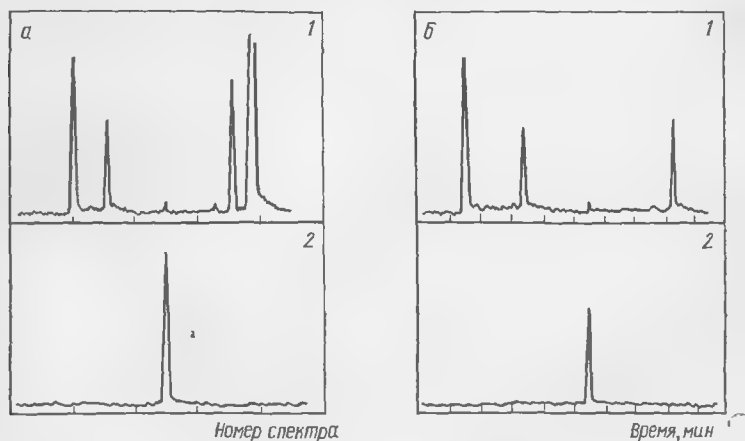


Рис. V.12. Реконструированные хроматограммы (а, 1; б, 1); масс-фрагментограмма выбранного иона (а, 2) и масс-хроматограмма выбранного иона (б, 2).

дов. Обычно суммирование проводят, начиная с $m/e=30$, т. е.

$$I_m = \sum I_{30+k+1,n}$$

где I_m — интенсивности пиков «сокращенного» спектра ионной серии; k — принимает значение от 0 до 13; $n=0, 1, 2, 3, \dots$.

При этом сумма интенсивностей пиков «сокращенного» масс-спектра должна удовлетворять условию нормировки, т. е. соответствовать 100% по полному ионному току:

$$\sum_{m=0}^{m=13} I_m = 100\%$$

Ионные серии обычно обозначают индексом, соответствующим числу атомов водорода в общих формулах углеводородов. Например, серия $(2n+2)$ представляет сумму интенсивностей пиков ионов m/e 30, 44, 58 и т. д., соответствующим молекулярным массам углеводородов общей формулы C_nH_{2n+2} . Таким образом обозначаются все 14 серий от $(2n-11)$ до $(2n+2)$. В качестве примера приведен спектр ионных серий нормальных углеводородов C_8-C_{36} : $I_{2n-11} = \dots = I_{2n-4} = 0$; $I_{2n-3} = 3$; $I_{2n-2} = 2$; $I_{2n-1} = 19$; $I_{2n} = 12$; $I_{2n+1} = 60$; $I_{2n+2} = 4$. Одинаковый характер фрагментации членов того или иного гомологического ряда определяет возможность расчета среднего спектра ионных серий для данного класса веществ.

Следует иметь в виду, что относительно значительный разброс значений интенсивностей пиков ионов исключает возможность применения этой методики для получения спектров ионных серий низших членов с числом атомов углерода меньше 8. Сравнивая спектр ионных серий идентифицируемого компонента с известными спектрами ионных серий различных веществ [449], определяют его принадлежность к определенному классу соединений. Оценку совпадения обычно осуществляют с помощью индекса подобия

$$D = \sum |I_m - I_m^*|$$

где I_m — интенсивности пиков спектра ионных серий неизвестного вещества; I_m^* — интенсивности пиков среднего спектра ионных серий класса соединений, выбранного для сравнения.

Для отнесения неизвестного компонента к определенному гомологическому ряду обычно бывает достаточно, чтобы значение индекса подобия D не превышало 50. В случае идентификации неизвестных компонентов с помощью ЭВМ расчет масс-спектров ионных серий является важнейшей составной частью алгоритмов машинного поиска. При таком поиске наряду со спектрами ионных серий используют и другие характеристики, позволяющие выделить сравнительно небольшую группу соединений из огромного числа веществ с известными масс-спектрами

для дальнейшего, более тщательного сравнения их масс-спектров со спектром определяемого компонента.

Следующей стадией анализа после установления класса компонента является индивидуальная идентификация по характерным особенностям масс-спектров. Существует несколько подходов к решению этой задачи. Наиболее часто идентификацию компонентов осуществляют путем сравнения масс-спектра интересующего вещества с библиотечными данными. Такое сравнение можно проводить как «вручную», так и с помощью вычислительной техники, причем можно сравнивать как полные спектры, так и спектры, состоящие из нескольких (5—10) наиболее интенсивных пиков ионов. При этом используют различные критерии степени совпадения сравниваемых масс-спектров. Различные способы оценки степени совпадения спектров хорошо описаны в книге Исидорова и Зенкевича [450]. В той же работе указано на необходимость оценки погрешностей значений интенсивностей известных (библиотечных) масс-спектров при идентификации по небольшому числу пиков. Авторы провели статистическую обработку опубликованных масс-спектров ряда соединений, снятых в различных условиях. Такой подход к идентификации атмосферных примесей, заключающийся в использовании усредненных литературных масс-спектров, по мнению авторов, значительно сокращает объем работы. Кроме того, используя усредненные масс-спектры и среднеквадратичные отклонения можно оценивать фактический разброс их интенсивностей. При идентификации компонентов по малому числу пиков значения интенсивностей в усредненном масс-спектре можно использовать для определения соединений, в масс-спектрах которых характеристические пики имеют те же величины интенсивностей.

Обычно идентификация легколетучих соединений, присутствующих в атмосфере, имеющих низкие значения молекулярной массы и незначительное число изомеров, не вызывает особых затруднений, так как качественные особенности масс-спектров этих соединений, как правило, выявляются относительно легко. По мере возрастания молекулярной массы компонентов экспоненциально увеличивается число изомеров, масс-спектры которых в ряде случаев утрачивают качественную индивидуальность. В связи с этим при идентификации особое значение приобретают количественные различия в масс-спектрах. Следует добавить, что в этом случае схема индивидуальной идентификации обычно представляет последовательное постадийное сравнение интенсивностей нескольких (обычно двух) выбранных пиков в масс-спектрах. При этом нецелесообразно сравнивать интенсивности одних и тех же пиков для всех изомеров данного ряда, так как соотношения интенсивностей пиков масс-спектров могут искажаться в зависимости от типа используемого прибора, а также от наложения фоновых сигналов, особенно в случае слабых пиков спектра вещества. Относительно

надежные результаты получаются при сравнении разных пар выбранных ионов, например, на первой стадии сравниваются интенсивности пиков с $m/e=85$ и $m/e=71$ с соответствующими коэффициентами, увеличивающими интенсивности того или иного пика, затем с $m/e=85$ и $m/e=70$ и т. д. Такая бинарная классификация разработана, например, для изомерных октанов и нонанов. Само собой разумеется, идентификация компонентов сложных смесей таким методом возможна только после установления класса веществ, к которому относится данный изомер.

При хромато-масс-спектральном анализе примесей, содержащихся в загрязненном воздухе на уровне микроконцентраций, идентификацию компонентов представляется возможным проводить, как правило, по 2—3 основным пикам. Дело в том, что при работе на предельной чувствительности прибора получаемые масс-спектры представляют собой в основном набор фоновых пиков. Основные же пики вещества, т. е. наиболее интенсивные в «чистом» масс-спектре, выглядят малозаметными вкраплениями. После вычитания наиболее интенсивных фоновых пиков из «грязного» масс-спектра все оставшиеся пики пропорционально увеличиваются и 2—3 основных пика вещества становятся наиболее интенсивными в полученном многолинейчатом спектре. Естественно, в таком случае эти пики и являются определяющими при индивидуальной идентификации компонентов примесей.

Возможность использования для идентификации двух-трех пиков в масс-спектре впервые была показана Тальрозе с сотр. [451] в 1964 г. Было установлено, что если отношения интенсивностей двух пиков масс-спектров различаются всего на несколько процентов, то этого иногда вполне достаточно для однозначной идентификации некоторых наиболее распространенных компонентов атмосферных загрязнений. При этом, несмотря на то, что для сравнения можно использовать любые пики, наиболее надежные результаты получаются все же при рассмотрении основных пиков масс-спектра, так как колебания интенсивностей пиков по сравнению с фоновыми в этом случае менее выражены, хотя это не является правилом. Следует отметить нецелесообразность сравнения с данными различных атласов и каталогов. Для надежной идентификации при сравнении следует использовать масс-спектры эталонных веществ, полученных в тех же условиях и на тех же приборах. Однако упомянутая выше статистическая обработка литературных масс-спектров делает возможным использование усредненных интенсивностей для идентификации примесей воздуха путем сравнения.

Несмотря на то, что идентификация соединений путем поиска и сравнения с масс-спектрами известных структур приобрела значительную популярность, часто исследователь оказывается в затруднительном положении, не находя подходящего

для сравнения масс-спектра. В этом случае при установлении структуры неизвестного соединения придерживаются следующей схемы. Рассматривая масс-спектр неизвестного соединения, выбирают ряд пиков, соответствующих фрагментам, которые по мнению исследователя могут образоваться при первичных актах распада молекулярного иона. В большинстве случаев такие пики имеют заметную интенсивность. Затем предположительно приписывают этим фрагментам ту или иную структуру на основании известных из литературы данных. Следующей ступенью является написание возможной структуры исходного молекулярного иона неизвестного соединения путем своего рода «синтеза» из образующихся при распаде фрагментов с предполагаемой структурой. Наконец, путем анализа наиболее специфичных путей фрагментации, характерных для соединений этого класса, проверяют правильность первоначально сделанного предположения о структуре фрагментов. В литературе [452, 453] очень полно описаны каналы диссоциативной ионизации почти всех классов органических соединений, поэтому в данной работе мы ограничимся кратким описанием характерных путей фрагментации некоторых наиболее часто встречающихся классов органических соединений, присутствующих в смесях, загрязняющих воздушную среду.

Несмотря на то, что в органической масс-спектрометрии до сих пор не существует единого мнения по вопросу образования фрагментов при действии электронного удара, в ряде случаев при интерпретации масс-спектров удобно считать, что распад молекулярного иона с большей вероятностью может протекать с разрывом связей, находящихся вблизи от вероятного места локализации положительного заряда, например, на каком-либо атоме, имеющем π - или p -электроны, способные покидать молекулу при возбуждении. Однако следует иметь в виду, что при распаде молекулярного иона совершенно не исключается возможность разрыва и других связей. Кроме того, не всегда можно установить даже предполагаемое место локализации заряда. Следует иметь в виду, что схематическое изображение путей фрагментации с помощью фрагментов, представленных в виде структурных формул, является весьма условным, однако эти схемы наглядны и облегчают установление строения соединений по его масс-спектру. В схемах распада обычная стрелка $\rightarrow$ обозначает перенос электронной пары, а $\hookleftarrow$ «крючок» означает перенос одного электрона или атома с одним неспаренным электроном.

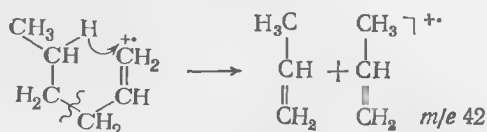
Парафиновые углеводороды. Пики молекулярных ионов наблюдаются во всех масс-спектрах парафиновых углеводородов, несмотря на их относительно низкую интенсивность: от десятых долей процента для разветвленных углеводородов до нескольких процентов для углеводородов нормального строения. Масс-спектры в основном представляют собой наборы пиков, соответствующих фрагментам $(C_nH_{2n+1})^+$, причем наибольшую ин-

тенсивность имеют пики с $m/e=43$; 57; 71; 85; 99. В спектрах наиболее часто встречающихся в атмосфере ионов из нормальных углеводородов до $(C_{12}H_{25})^+$ пик иона с $m/e=43$, как правило, является максимальным. В спектрах углеводородов, содержащих более 12 углеродных атомов, наиболее интенсивным становится пик иона с $m/e=57$. При этом с увеличением массы фрагмента интенсивность соответствующего пика в масс-спектре, можно сказать, «логарифмически» понижается. Нарушение такой закономерности обычно наблюдается в спектрах разветвленных углеводородов, так как разрыв С—С-связи в месте присоединения заместителя приводит к образованию более устойчивых катионов, которые обуславливают появление в масс-спектре пиков, имеющих большую, по сравнению с пиками фрагментов нормального строения, интенсивность.

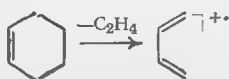
Нафтеновые углеводороды. По сравнению с аналогами нормального строения молекулярные ионы нафтеновых углеводородов дают пики большей интенсивности до 15—20%, что связано с повышенной стабильностью циклических систем к действию электронного удара. (Здесь и далее интенсивности пиков выражены в % от интенсивности максимального пика в данном масс-спектре.) Повышенная интенсивность пиков молекулярных ионов является характерным отличием масс-спектров нафтеновых углеводородов от спектров парафиновых углеводородов, содержащих такое же число углеродных атомов. Фрагментация осуществляется путем разрыва С—С-связей. Интенсивность пиков молекулярных ионов нафтеновых углеводородов зависит от строения молекулы. Для циклогексанов она несколько выше, чем для циклопентанов. Кроме того, наличие боковых цепей приводит к снижению интенсивности пиков молекулярных ионов в масс-спектрах соединений с насыщенной циклической структурой. Наличие разветвления в боковых цепях еще более понижает интенсивность пика молекулярного иона и приводит к появлению в спектрах пиков ионов, соответствующих разрыву в месте присоединения заместителя. К этому можно добавить, что пики ионов $m/e=41$; 55; 69; 83, имея значительную интенсивность, присутствуют во всех масс-спектрах нафтеновых углеводородов, и сумма их интенсивностей служит характеристикой данного класса соединений при групповом анализе.

Непредельные углеводороды. Пики молекулярных ионов моноолефиновых углеводородов несколько интенсивней пиков насыщенных соединений (до 20—30%). Как и в случае парафиновых углеводородов, спектры моноолефинов содержат интенсивные пики фрагментов $C_nH^{+}_{2n+1}$ ($m/e=43$; 57; 71; 85), $C_nH^{+}_{2n}$ ($m/e=42$; 56; 70; 84...) и $C_nH^{+}_{2n-1}$ ($m/e=41$; 55; 69; 83...). В масс-спектрах олефиновых углеводородов значительную интенсивность имеют пики, соответствующие фрагментам, образующимся в результате β -разрыва С—С-связи по отношению к ненасыщенному атому углерода. Наиболее ярко процесс этот выражен в масс-спектрах соединений, имеющих заместители у

α -углеродного атома. Например, в спектрах α -метилзамещенных моноолефиновых углеводородов наблюдается пик ионов $(M-15)^+$, как правило, имеющий более высокую интенсивность по сравнению с пиком аналогичного фрагмента в масс-спектрах соединений насыщенного ряда, например 2-метилалканов. Возможность миграции двойной связи по цепи углеродных атомов обуславливает наличие в масс-спектрах моноолефиновых углеводородов, пиков ионов, соответствующих разрыву по месту первоначального нахождения двойной связи между атомами углерода. Этот процесс обычно конкурирует с β -разрывом C—C-связи при фрагментации моноолефинов, имеющих двойную связь в центре длинной цепи. Наряду с этим масс-спектры олефиновых углеводородов содержат пики, соответствующие перегруппировочным фрагментам $C_nH^{+}_{2n}$. Например, образование фрагмента с $m/e=42$ при диссоциативной ионизации гексена-1 можно представить следующим образом:



Относительно масс-спектров циклических непредельных соединений можно сказать, что пик молекулярного иона, как правило, является максимальным, а наиболее характерным процессом фрагментации является так называемый ретродиеновый разрыв кольца:

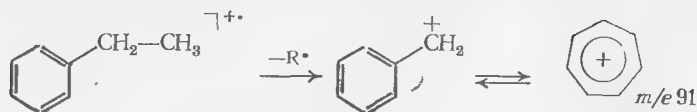


Для этого класса соединений также характерна потеря атомов водорода, приводящая к образованию ароматической структуры.

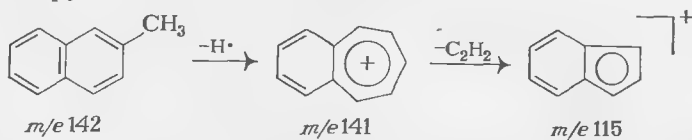
Ароматические и полиароматические углеводороды. В ряду токсичных веществ, загрязняющих атмосферу, ароматические и полиароматические углеводороды занимают особое место, поэтому позволим себе остановиться несколько подробнее на характерных чертах масс-спектрального поведения соединений этого класса [290].

Устойчивость ароматической системы приводит к тому, что пики молекулярных, осколочных и перегруппировочных ионов в масс-спектрах ароматических соединений имеют значительную интенсивность. Для алкилбензолов характерны пики ионов с $m/e=39; 50; 51; 65; 77; 91; 105$. Наиболее характерным видом распада молекулярных ионов является разрыв алкильной цепи по β C—C-связи по отношению к ароматическому кольцу. Например, в случае этилбензола образование иона с $m/e=91$, имеющего тропилиевую структуру и максимальный пик в масс-

спектре, происходит именно таким образом:



Электроноударные масс-спектры незамещенных полициклических ароматических соединений характеризуются своей относительной простотой и содержат главным образом пики молекулярных ионов, как правило, являющихся максимальными, и малоинтенсивные пики ионов, соответствующих потере одного, двух, трех и четырех атомов водорода. Интенсивность пиков $(M-1)^+$, $(M-2)^+$, $(M-3)^+$ и $(M-4)^+$ не превышает 50% интенсивности основного пика в масс-спектре. Такая высокая интенсивность этих пиков наблюдается обычно в спектрах полиароматических углеводородов с высоким значением молекулярной массы. Появление пика иона $(M+1)^+$ обусловлено главным образом наличием изотопа ^{13}C . Двухзарядный молекулярный ион всегда присутствует в спектре и его интенсивность, составляя заметную величину от пика молекулярного иона, колеблется в довольно широких пределах. Распад ионов M^+ , $(M-1)^+$, $(M-2)^+$ и $(M-3)^+$, сопровождающийся потерей молекулы ацетилена C_2H_2 , приводит к появлению в спектре малоинтенсивных пиков соответствующих ионов. Для алкилзамещенных полиароматических углеводородов характерно наличие в их масс-спектрах пиков $(M-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^+$, соответствующих фрагментации алкильной цепи. Пик иона $(M-15)^+$, имеющий крайне низкую интенсивность, в случае монометилзамещенных соединений достигает значительной величины в спектрах полиметилзамещенных ароматических соединений. Однако в этом случае предпочтительней процесс потери водорода с расширением кольца в тропилиевую структуру, или в случае 2-метилнафталина — в бензотропилиевую. Далее, ион бензотропилия, элиминируя ацетилен, дает ион инденила



Стабильность бензотропилиевой структуры демонстрируется более ярко выраженным пиком $(M-15)^+$, являющимся максимальным в масс-спектре 2-этилнафталина (рис. V.13). В большинстве случаев изомерные молекулы полиароматических углеводородов невозможно различить только по одним электроноударным масс-спектрам. На рис. V.14 представлены масс-спектры изомерных трициклических соединений — фенантрена и антрацена. Несмотря на наблюдаемые незначительные различия, они явно недостаточны для положительной

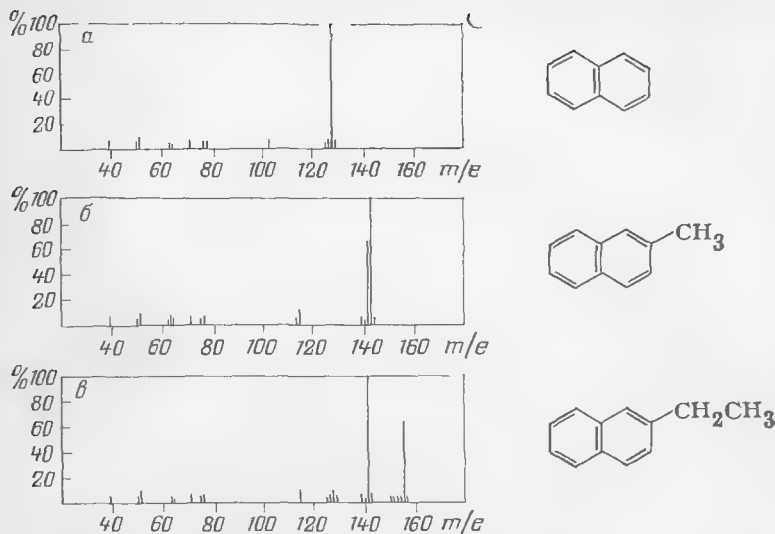
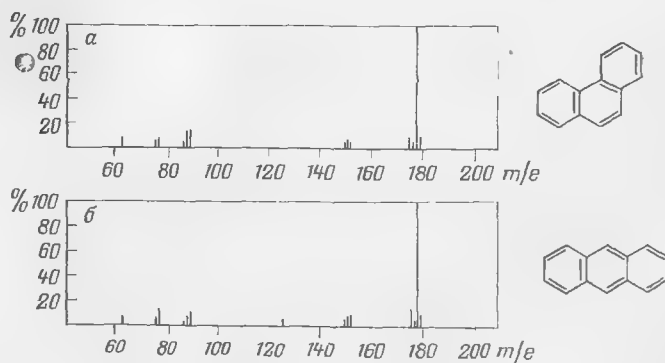


Рис. V.13. Масс-спектры нафталина (а), 2-метилнафталина (б) и 2-этилнафталина (в), полученные при ионизации электронным ударом.

идентификации при реальном анализе в различных экспериментальных условиях с учетом воспроизводимости. Даже в случае изомеров с очень различной структурой, таких, как флуорантен и пирен, масс-спектры очень часто неразличимы (рис. V.15). На рис. V.16 изображены масс-спектры изомеров, молекулы которых состоят из четырех циклов: трифенилена, хризена, бенз[а]антрацена, нафтацена и бенз[с]фенантрена. Все масс-спектры идентичны, за исключением бенз[с]фенантрена. В этом случае стерические взаимодействия между протонами 1 и 12 углеродных атомов облегчают потерю двух про-

Рис. V.14. Масс-спектры фенантрена (а) и антрацена (б), полученные при ионизации электронным ударом.



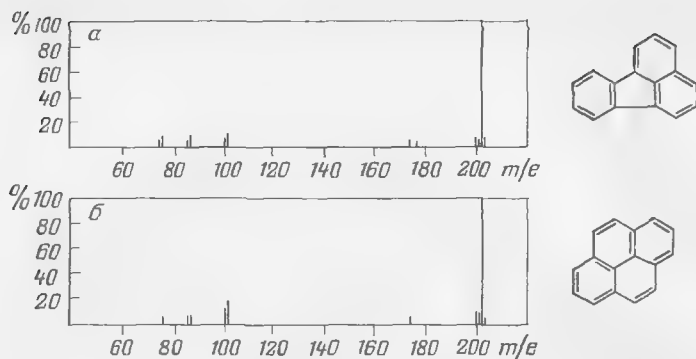
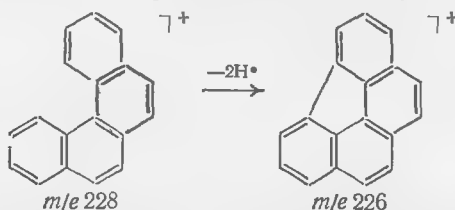


Рис. V.15. Масс-спектры флуорантена (а) и пирена (б), полученные при ионизации электронным ударом.

тонов с последующим образованием замкнутой структуры:



Подобное стерическое взаимодействие, вероятно, ответственно за увеличение интенсивностей пиков ионов $(M-1)^+$, $(M-2)^+$ и $(M-3)^+$ в спектрах 4-метилфенантрена, 1-метилтрифенилена, 12-метилбенз[а]антрацена, 4-метилхризена и 5-метилхризена по сравнению с таковыми для их соответствующих изомеров.

Гидроароматические соединения, такие, как флуорен и аценафтен (рис. V.17), относительно легко теряют протоны под действием электронного удара. В спектрах обоих соединений имеются интенсивные пики $(M-1)^+$ и, кроме того, в спектре аценафтена наблюдается значительный пик иона $(M-2)^+$, соответствующий отрыву двух протонов от молекулярного иона.

Наличие гетероатома в кольцевой системе молекул полиароматических углеводородов вносит небольшие изменения в вид масс-спектров. На рис. V.18 приведены масс-спектры изомеров с тремя сопряженными ароматическими кольцами: фенантридина, бензохинолина и акридина. Заметим, что положение азота в системе не вносит существенных различий в масс-спектры изомеров. Аналогичным образом выглядят масс-спектры серосодержащих полиароматических соединений, характерным отличием которых является наличие в спектрах пика $(M+2)$, обусловленного изотопом ^{34}S . Как и в случае бензо[с]фенантрена, стерические взаимодействия облегчают элиминирование двух протонов из молекулярного иона динафтофена, что приводит к появлению в масс-спектре очень ин-

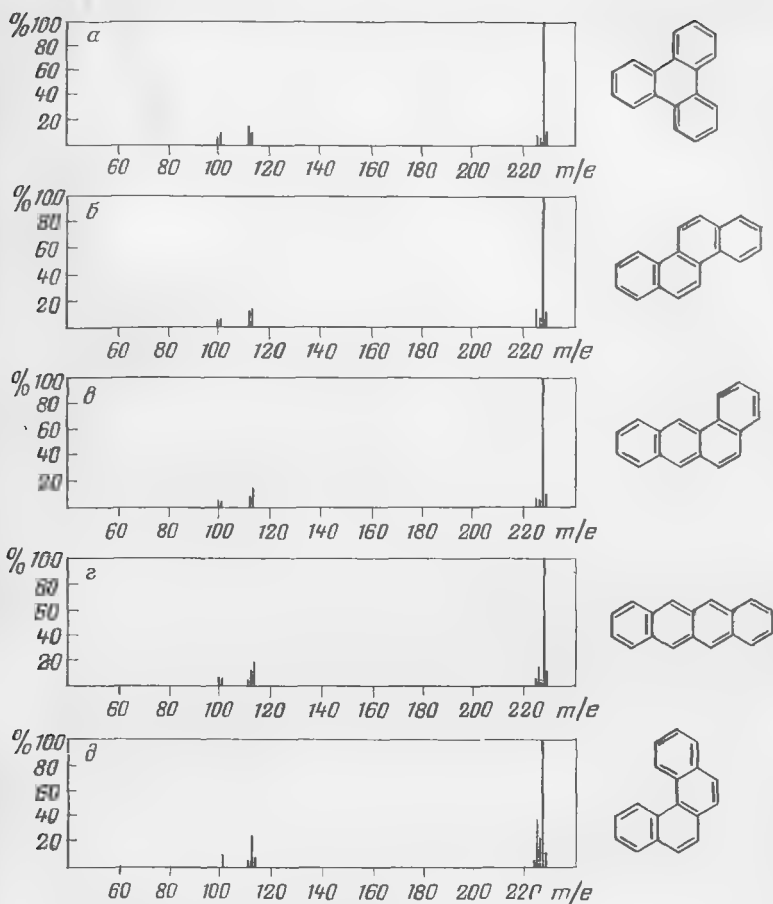


Рис. V.16. Масс-спектры трифенилена (а), хризена (б), бензаитрацена (в), нафтацена (г) и бензофенантрена (д), полученные при ионизации электронным ударом.

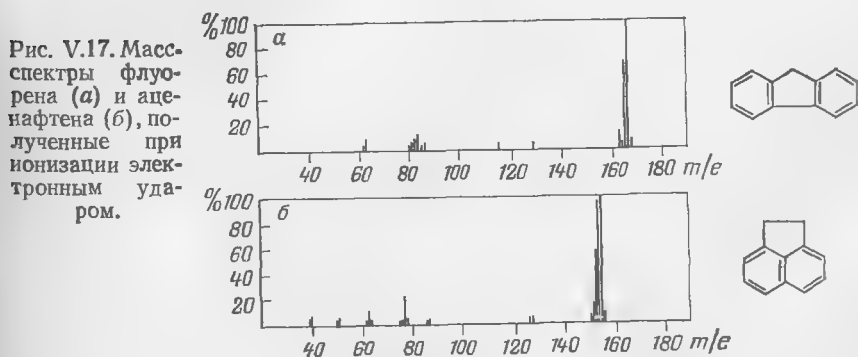


Рис. V.17. Масс-спектры флуорена (а) и аценафтена (б), полученные при ионизации электронным ударом.

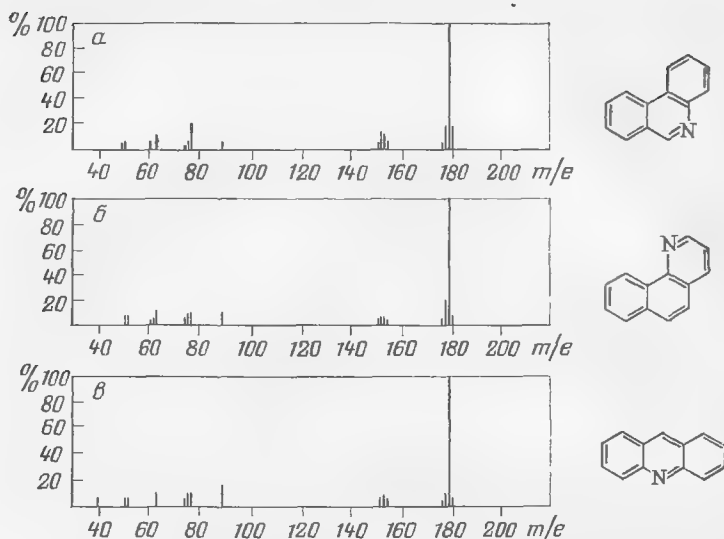
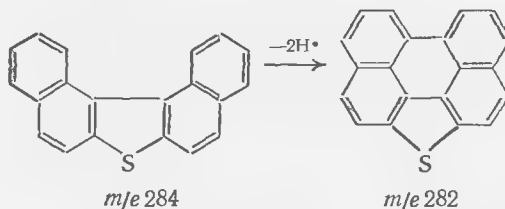


Рис. V.18. Масс-спектры фенантрена (а), бензохинолина (б) и акридина (в), полученные при ионизации электронным ударом.

тенсивных пиков ($M-1$) и ($M-2$):



Как видно из изложенного, некоторые особенности электроноударных масс-спектров полициклических ароматических углеводородов, облегчая до некоторой степени идентификацию этих соединений в сложных смесях, фактически не позволяют охарактеризовать строение изомеров, т. е. использования обычных масс-спектров при решении этой задачи очень часто бывает недостаточно. Применение химической ионизации и масс-спектрометрии отрицательных ионов в этом случае более эффективно.

Целесообразно коротко остановиться на других, широко используемых методах идентификации полиароматических углеводородов в сложных смесях.

Выше указывалось, что при решении той или иной аналитической задачи иногда достаточно установить принадлежность данного соединения к определенному классу. Эта стадия анализа может предшествовать индивидуальной идентификации компонентов. Возможность сравнения серий выбранных пиков

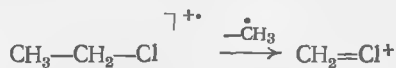
ионов, характерных для определенного класса соединений, лежит в основе группового анализа. Суммарная интенсивность выбранного набора нескольких, обычно наиболее интенсивных, пиков масс-спектра, может служить характеристикой данной группы. Для моноароматических соединений характерно присутствие в масс-спектрах пиков с $m/e=77$; 78; 79; 91; 92; 105; 106; 119; 120; 133; 134, интенсивность которых изменяется в довольно широких пределах в зависимости от типа соединений и их молекулярной массы. Пики этих ионов встречаются также в спектрах полициклических ароматических углеводородов, но интенсивность их значительно ниже, чем в масс-спектрах бензолов.

В табл. V.4, составленной по данным, заимствованным из работы [290], приведены гомологические ряды характеристических ионов для различных типов ароматических соединений. Как правило, но не всегда в состав этих рядов включают интенсивные пики молекулярных ионов, а также ионов, соответствующих потере молекулой атомов водорода $(M-1)^+$. Следует отметить, что применение в групповом анализе масс-спектрометрии высокого разрешения, позволяющей измерять точное значение масс, значительно повышает надежность результатов. Особенно эффективно использование высокого разрешения в сочетании с ионизацией малых энергий, так называемая низковольтная масс-спектрометрия высокого разрешения. Эта методика позволяет избежать искажений в спектре смеси ароматических углеводородов, связанных с наложениями пиков осколочных ионов в обычных масс-спектрах, полученных при 70 эВ. Возможность разрешения изобарных пиков позволяет количественно определять азот, серу, галогенсодержащие углеводороды без предварительного разделения смеси по точным значениям масс пиков молекулярных ионов в низковольтном спектре высокого разрешения.

Таблица V.4. Гомологические ряды характеристических ионов некоторых типов ароматических соединений

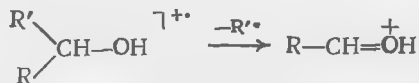
Соединения	Характеристические ионы, m/e
Бензопирены	251, 252, 265, 266, 279, 280
Хризены	227, 228, 241, 242, 255, 256
Пирены (флуорантены)	201, 202, 215, 216, 229, 230, 243, 244, 257, 258, 271, 272
Фенантрены	177, 178, 191, 192
Флуорены	165, 166, 179, 180
Аценафены	153, 154, 167, 168
Нафталины	128, 141, 142, 155, 156, 169, 170
Октагидрофенантрены	185, 186, 199, 200, 213, 214
Гексагидрофенантрены	183, 184, 197, 198
Тетрагидрофенантрены	181, 182, 195, 196, 209, 210, 223, 224
Бензолы	77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120

Галогенсодержащие углеводороды. Наличие изотопов у атомов хлора и брома значительно облегчает идентификацию галогенсодержащих соединений в смесях. Соотношение интенсивностей пиков ионов, содержащих атомы галогенов, соответствует процентному содержанию изотопов (указанному в скобках) $^{35}\text{Cl}(75,5)$, $^{37}\text{Cl}(24,5)$; $^{79}\text{Br}(50,5)$, $^{81}\text{Br}(49,5)$. Наиболее типичным распадом, приводящим к появлению в масс-спектре характеристических пиков, является β -разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связи по отношению к атому галогена:

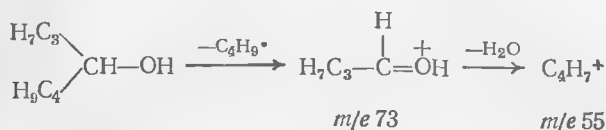


Спирты. Устойчивость молекул спиртов к действию электронного удара крайне низка, что приводит к низким интенсивностям пиков молекулярных ионов (менее 1% от максимального) или к их полному отсутствию в масс-спектрах. Исключения представляют метанол, этанол и пропанол, соответствующие пики которых имеют достаточно высокую интенсивность. Масс-спектры нормальных спиртов представляют собой в основном серии пиков, соответствующих углеводородным фрагментам $\text{C}_n\text{H}^{+}_{2n}$ и $\text{C}_n\text{H}^{+}_{2n+1}$, причем суммы интенсивностей пиков гомологических рядов характеристических ионов, выраженных в процентах к полному ионному току, равны соответственно для $m/e=42; 56; 70; 84$ $\Sigma_{42}=25\%$, а для $m/e=43; 57; 71; 85$ $\Sigma_{43}=15\%$. Суммы аналогичных пиков в масс-спектрах изомеров, имеющих заместители в β -положении к оксигруппе, имеют несколько иные значения, что может служить количественной характеристикой при идентификации. В этом случае $\Sigma_{42}=14\%$ и $\Sigma_{43}=30\%$. Такое различие связано с изменением характера фрагментации, вызванным разветвлением в алкильной цепи. Для низших членов гомологического ряда спиртов нормального строения характерно наличие в масс-спектрах пиков осколочных ионов $(M-31)^{+}$, $(M-32)^{+}$. Помимо этого наблюдается пик $(M-18)^{+}$, который в случае пентанола составляет около 12% от максимального пика в масс-спектре. Основным направлением распада под действием электронного удара является β -разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связи по отношению к оксигруппе, приводящий к образованию фрагментов $[\text{CH}_2=\text{OH}]^{+}$, причем интенсивность пиков масс-спектра, соответствующих этим осколкам, являясь максимальной в случае метанола, понижается с увеличением длины алкильной цепи.

Масс-спектры вторичных спиртов, в отличие от спектров первичных спиртов, содержат значительное число пиков, соответствующих кислородсодержащим фрагментам общей формулы $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH})^{+}$, которые образуются при разрыве $\text{C}-\text{C}$ -связи у α -углеродного атома:



По мере увеличения длины алкильных цепей интенсивность пиков углеводородных ионов $(C_nH_{2n+1})^+$ значительно возрастает. Образование этих фрагментов схематически можно представить следующим образом:



В масс-спектрах третичных спиртов наблюдается несколько интенсивных пиков ионов $(C_nH_{2n}OH)^+$, и распад молекулярных ионов в основном осуществляется путем разрыва С—С-связи у α -углеродного атома, связанного с оксигруппой, причем вначале отрывается наиболее длинная алкильная цепочка.

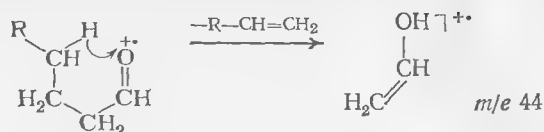
Пики молекулярных ионов в масс-спектрах вторичных и третичных спиртов практически отсутствуют.

Несколько иной характер диссоциативной ионизации под действием электронного удара имеют нафтеновые спирты. Наиболее вероятный путь распада циклогексил- и цикlopентилкарбинолов заключается в разрыве С—С-связи у третичного атома углерода с образованием фрагментов $(M-31)^+$, $(M-32)^+$ и $(M-33)^+$, обуславливающих появление в масс-спектрах интенсивных пиков. При этом пики цикlopентилкарбинола имеют несколько большую интенсивность. Увеличение длины алкильной цепи приводит к усилению конкурирующих процессов распада по типу алифатических спиртов. Помимо этого для спектров первичных нафтеновых спиртов характерно наличие довольно интенсивных пиков ионов $(M-18)^+$, достигающих 5% в полном ионном токе. Отличительной чертой масс-спектров вторичных нафтеновых спиртов (цикланолов) является значительная интенсивность пиков молекулярных ионов. Например, в спектре циклооктанола пик молекулярного иона является вторым по величине ($\approx 99\%$). Другим характеристическим признаком цикланолов является наличие в их масс-спектрах интенсивного пика иона с $m/e=57$, имеющего предположительно структуру

$CH_3=CH-\overset{+}{C}H-OH$. Этот пик является максимальным в спектре цикlopентанола. Помимо этого, масс-спектры цикланолов содержат заметные пики, соответствующие фрагментам $(M-18)^+$ и $(M-33)^+$.

Альдегиды. Диссоциативная ионизация молекул альдегидов под действием электронного удара происходит по нескольким различным направлениям, одним из которых является β -разрыв С—С-связи с миграцией водорода от γ -углеродного атома к карбонильному кислороду. В результате этого процесса образуется фрагмент с $m/e=44$, пик которого является максимальным

в масс-спектрах алифатических альдегидов

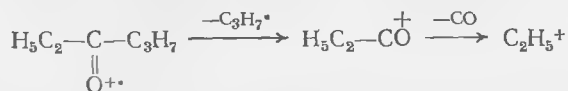


Увеличение длины алкильной цепи приводит к возрастанию вероятности локализации заряда на углеводородном фрагменте при разрыве С—С-связи с переносом водорода, в результате чего образующийся ион с $m/e=56$ дает очень интенсивный пик в масс-спектре. Значительный по интенсивности пик с $m/e=57$ отвечает углеводородному фрагменту C_4H_9^+ , образующемуся в результате простого разрыва С—С-связи. Помимо этих пиков, наиболее интенсивных в масс-спектрах алифатических альдегидов, наблюдаются пики ионов $(M-18)^+$ и $(M-1)^+$, имеющие среднюю и слабую интенсивность. Причем можно отметить, что наличие пиков $(M-1)^+$ наряду с пиками молекулярных ионов, имеющих чуть большую интенсивность, является характерным признаком масс-спектров этого класса соединений.

Нередко обнаруживаемые в воздухе в виде примесей α -ненасыщенные альдегиды, такие, как акролеин, кротоновый альдегид и др., имеют свои специфические особенности распада под действием электронного удара. α -Разрыв С—С-связи приводит к образованию характеристических для данного альдегида фрагментов. Помимо этого ион $(M-1)^+$, дающий интенсивный пик в масс-спектре, распадается с отщеплением оксида углерода $(M-\text{H})-\text{CO}$.

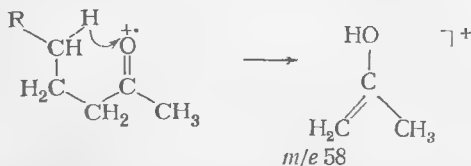
Наличие в молекуле сопряженной системы двойных связей стабилизирует молекулярный ион, пик которого имеет значительную интенсивность. Аналогичная стабилизация, связанная с присутствием в молекуле ароматической системы, приводит к еще большему увеличению пика молекулярного иона бензальдегида.

Кетоны. Пики молекулярных ионов этого класса карбонильных соединений имеют незначительную интенсивность. В масс-спектрах кетонов наиболее характерными являются пики ионов, образующиеся в результате α -разрыва С—С-связи с последующей потерей CO, причем преимущественно элиминируется радикал с более длинной углеводородной цепью:



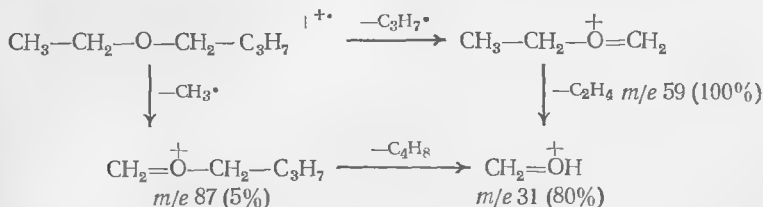
Пики фрагментов $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ ($m/e=57, 71, 85$) имеют значительную интенсивность. Так, в случае метилкетонов максимальный пик в спектрах соответствующих кетонов отвечает фрагменту $\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{O}$ с $m/e=43$.

С увеличением длины алкильных цепей преобладающим становится разрыв связи между α - и β -углеродными атомами с миграцией водорода от γ -углеродного атома к карбонильному кислороду. При этом образуются ионы с четным значением отношения массы к заряду:



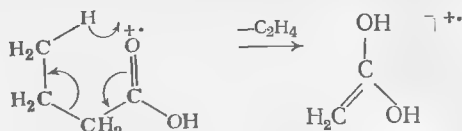
Относительно циклических кетонов можно отметить следующее. Пики молекулярных ионов имеют среднюю интенсивность. Основным направлением фрагментации является разрыв в насыщенном кольце $\text{C}-\text{C}$ -связи, соседней с карбонильной группой. Образующийся катион-радикал, элиминируя $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ (в случае циклопентанона) или $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ (циклогексанон), дает ион $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ с $m/e=55$, пик которого — максимальный в масс-спектре.

Простые эфиры. Пики молекулярных ионов простых эфиров имеют незначительную интенсивность. Под действием электронного удара в молекулах эфиров происходит α -разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связи по отношению к кислороду. При этом отрыв более длинной углеродной цепи приводит к образованию кислородсодержащих фрагментов, дающих более интенсивный пик в масс-спектре. Например, в случае этилбутилового эфира пик иона $(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7)^+$ является максимальным, а пик $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ составляет всего несколько процентов по отношению к нему. Образовавшиеся фрагменты претерпевают дальнейший распад, представляющий разрыв связи углерод — кислород с миграцией водорода из алкильного радикала к атому кислорода, в результате чего образуется ион $\text{CH}_2=\text{OH}^+$, дающий интенсивный пик в масс-спектре:



Карбоновые кислоты и сложные эфиры. Одноосновные карбоновые кислоты как правило не дают сколько-нибудь интенсивных пиков молекулярных ионов. В масс-спектрах низших карбоновых кислот пики ионов с $m/e=45$ и 60 как правило являются максимальными. Первый отвечает составу $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$, вто-

рой образуется в результате перегруппировки Мак Лафферти:



m/e 60

Аналогичным образом образуется ион с $m/e=74$, дающий максимальный пик в масс-спектрах метиловых эфиров кислот. Другим характерным пиком в масс-спектрах сложных метиловых эфиров является пик ацильного фрагмента, образующийся в результате потери фрагмента с молекулярной массой 31 из молекулярного иона.

Амины. Пики молекулярных ионов имеют среднюю или слабую интенсивность. Наиболее характерный β -разрыв C—C-связи по отношению к атому азота приводит, как правило, к образованию ионов, дающих максимальные пики в масс-спектрах. Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах аминов соответствуют фрагментам с $m/e=44$; 58; 72.

Фенолы. Интенсивность пиков молекулярных ионов в масс-спектрах фенолов достигает больших значений, иногда пики, соответствующие незамещенным соединениям, являются максимальными. Потеря 18, 28 и 29 а. е. м характерна не только для самого фенола; пики, соответствующие подобным процессам фрагментации, имеют значительную интенсивность и в случае крезолов, резорцина и гидрохинона. Следует заметить, что в масс-спектрах крезолов наблюдается очень интенсивный пик $(M-H)^+$, соответствующий иону окситропилия. В замещенных фенолах наиболее характерными являются процессы разрыва β -связи по отношению к кольцу. Опорными пиками при идентификации могут служить пики с $m/e=39$; 50; 51; 52; 65; 93.

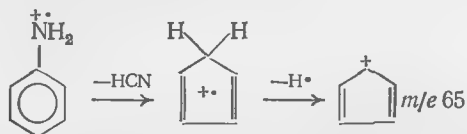
Ароматические спирты. Пик молекулярного иона, как правило, имеет значительную интенсивность. Наиболее характерным процессом является потеря одного атома водорода. Помимо этого в масс-спектрах ароматических спиртов обязательно присутствует пик иона с $m/e=77$.

Ароматические эфиры. Ароматические эфиры дают в масс-спектрах интенсивные пики молекулярных ионов, которые нередко являются максимальными. Наиболее характерным путем распада незамещенных эфиров является разрыв C—O-связи. В случае замещенных ароматических эфиров альтернативные пути фрагментации аналогичны диссоциации алкилбензолов. Характерными опорными пиками в масс-спектрах ароматических эфиров может являться пик молекулярного иона, а также пики фрагментов с $m/e=77$ и 91.

Ароматические альдегиды и кетоны. В случае ароматических альдегидов интенсивность пика молекулярного иона довольно

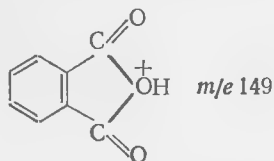
значительна (в отличие от малоинтенсивных пиков молекулярных ионов в спектре соответствующих кетонов). Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах ароматических кетонов обусловлены α -разрывом C—C-связи по отношению к карбонильному кислороду, например, в случае ацетофенона (молекулярная масса 120 а.е.м.), в масс-спектре наблюдается интенсивный (максимальный) пик с $m/e=105$, соответствующий потере метила, а далее элиминируется группа CO, обуславливая появление в масс-спектре пика с $m/e=77$. Аналогичным образом происходит фрагментация бензальдегида, где вместо метила элиминируется атом водорода. Наиболее характерные пики ионов в масс-спектрах альдегидов с $m/e=51$; 77; 78; 91, а в масс-спектрах кетонов — с $m/e=58$; 72; 86.

Ароматические амины. Как правило, пики молекулярных ионов анилинов имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах. Для незамещенных анилинов наиболее характерен процесс отрыва группы HCN, приводящий в конечном итоге к фрагменту с $m/e=65$, имеющим структуру циклопентадиенила:



Фрагментация алкиланилинов аналогична распаду алкилбензолов под действием электронного удара и заключается в обычном β -разрыве боковой алкильной цепочки.

Ароматические кислоты. Масс-спектры ароматических кислот, как правило, имеют довольно интенсивные пики молекулярных ионов, около 20—60% от максимального. Основные направления фрагментации кислот связаны с наличием COOH-группы и заключаются в отрыве гидроксила, а с другой стороны — в элиминировании COOH-группы. Эфиры карбоновых кислот, как правило, элиминируют из молекулярного иона алкоксигруппу; например, в случае метилового эфира бензойной кислоты наблюдаются фрагменты $(M-31)^+$ и $(M-59)^+$. Следует отметить, что не очень часто встречающийся в масс-спектрах пик с $m/e=149$ указывает на возможное присутствие эфиров фталевых кислот в составе смесей, загрязняющих воздух. Действительно, в масс-спектрах подавляющего большинства фталатов максимальным пиком является пик иона с $m/e=149$, по-видимому, имеющего структуру протонированного иона фталевого ангидрида



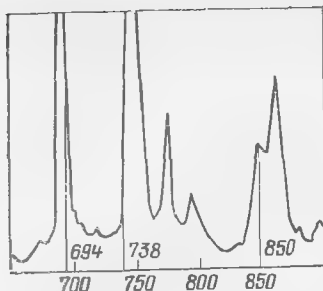


Рис. V.19. Участок реконструированной хроматограммы смеси полихлордифенилов (шкала соответствует номерам масс-спектров).

Нитрилы. Распад алкилнитрилов под действием электронного удара может происходить разнообразными конкурирующими путями. Сложность этих процессов приводит к тому, что масс-спектры нитрилов, имеющих длинные алкильные цепи, содержат большое число пиков, интенсивность которых изменяется в широких пределах в зависимости от структуры исследуемого соединения. Крайне низкая интенсивность пиков молекулярных ионов еще более осложняет идентификацию алкилнитрилов по их масс-спектрам. Можно отметить, что при распаде длинноцепочечных алкилнитрилов преобладают перегруппировочные процессы, а для соединений с короткой цепочкой углеродных атомов наиболее характерен разрыв β -связи по отношению к CN-группе. Наиболее характерными фрагментами при распаде нитрилов, алкильная цепь которых содержит не более шести атомов углерода, являются $(M-1)^+$, $(M-28)^+$, $(M-29)^+$. Пики молекулярных ионов ароматических нитрилов имеют повышенную интенсивность. Так, максимальным пиком в масс-спектре бензонитрила является пик молекулярного иона, а основные процессы фрагментации, заключающиеся в элиминировании групп HCN и CN, приводят к появлению пиков ионов средней интенсивности в соответствующем масс-спектре.

Нитробензолы. Пик молекулярного иона в масс-спектрах нитробензолов имеет значительную интенсивность. Наиболее характерные пути фрагментации соответствуют элиминированию 26, 30 и 46 а.е.м.; последние два отвечают потере NO и NO₂ соответственно. В масс-спектрах нитробензолов обычно присутствуют пики ионов с $m/e=51$ и 65 характерные для ароматических соединений. Наличие заместителей в боковой цепи приводит, как правило, к появлению в масс-спектрах нитробензолов пиков фрагментов, образующихся в результате разрыва β -связи, аналогично распаду алкилбензолов.

Все приведенные данные ни в коей степени не претендуют на полноту освещения проблемы диссоциативной ионизации огромного числа известных органических соединений. Однако для работников токсико-гигиенических подразделений и сотрудников санэпидстанций ознакомление с фундаментальными подходами в идентификации неизвестных соединений, входящих в состав сложных смесей, загрязняющих воздух, будет представлять несомненный практический интерес.

Как было отмечено выше, существуют различные пути подхода к решению задач, связанных с идентификацией компо-

нентов, входящих в состав сложных смесей. Попытаемся показать на конкретных примерах, заимствованных из работы [454], как осуществляется анализ. На рис. V.19 показана часть реконструированной по полному току хроматограммы, полученной при исследовании сложной смеси полихлордифенилов. Масс-спектр № 850 (рис. V.20) содержит три группы хлоризотопных пиков с $m/e=376$; 341; 306 малой интенсивности, принадлежащих по-видимому, неизвестному соединению с тетра-хлордифенилом М-290. Ионная масс-хроматограмма, полученная для $m/e=376$, 341 и 306 с помощью ГХ — МС — ЭВМ (рис. V.21), показывает, что выбранные пики ионов относятся к одному компоненту, чистый масс-спектр которого (рис. V.22) по-

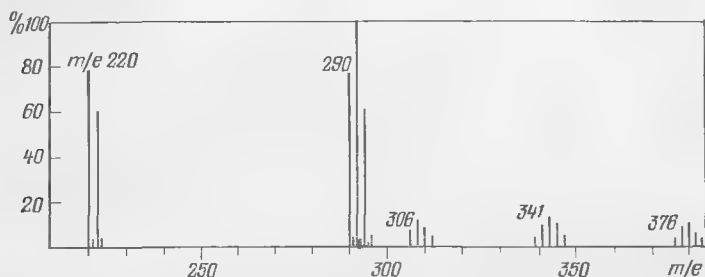


Рис. V.20. Масс-спектр № 850, содержащий три группы хлоризотопных пиков ионов неизвестного соединения.

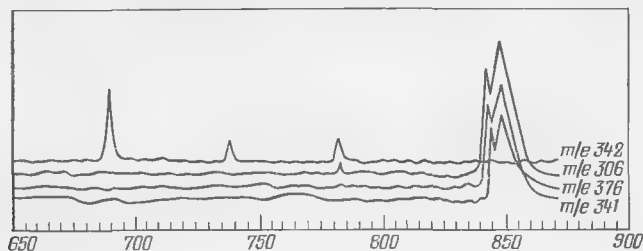


Рис. V.21. Ионная масс-хроматограмма ионов $m/e=376$; 341; 306 (фрагментограмма иона $m/e=342$ приведена для сравнения; горизонтальная шкала соответствует номерам масс-спектров).

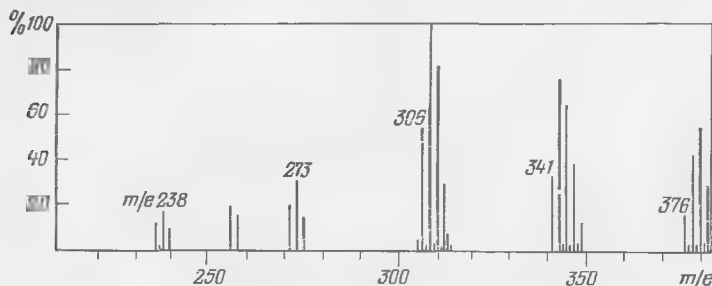


Рис. V.22. Масс-спектр идентифицированный как октахлорстирол.

лучен путем вычитания масс-спектра соединения, имеющего молекулярную массу 290. Соединение, имеющее масс-спектр, изображенный на рис. V.22, идентифицировано как октахлорстирол с помощью библиотечного поиска. Таким образом, в данном примере использование системы ГХ—МС—ЭВМ позволило идентифицировать компоненты неразрешенного хроматографического пика.

Если возникает вопрос о наличии какого-то определенного соединения в сложной смеси, то, сравнивая ионную масс-хроматограмму для нескольких характеристических пиков ионов этого известного соединения с реконструированной хроматограммой по полному ионному току, можно установить или номера спектров, соответствующих данному компоненту, или его отсутствие в исследуемой смеси. Для проверки правильности сделанных выводов применяют метод вычитания масс-спектров. При этом вся полученная масс-спектральная информация хранится на магнитных лентах или дисках и может быть использована при необходимости в любой момент.

Следует отметить, что идентификация, основанная на применении масс-спектрометрии низкого разрешения, не всегда приводит к желаемым результатам. В этом случае метод ХМС

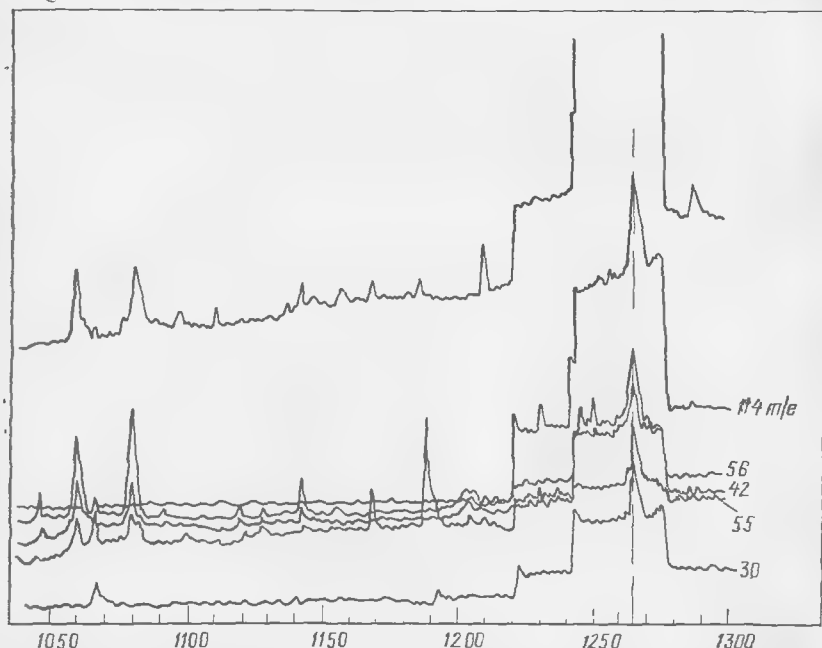
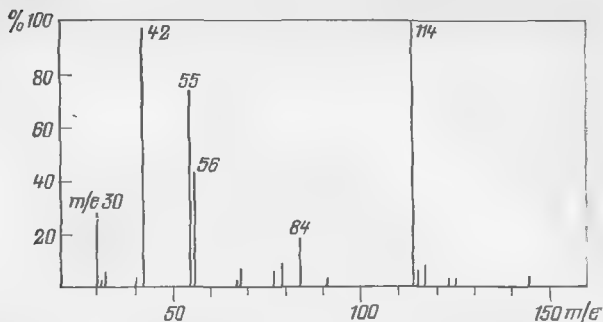


Рис. V.23. Ионная масс-хроматограмма для пяти ионов нитрозопиперидина (верхняя кривая — хроматограмма реконструированная по изменению полного ионного тока; горизонтальная шкала соответствует номерам масс-спектров).

Рис. V.24. Масс-спектр
нитрозопиперидина.



высокого разрешения, позволяющий получать элементный состав ионов по точному значению массы, бывает чрезвычайно полезен при идентификации неизвестных соединений, входящих в состав данной смеси.

Во всех приведенных примерах массы характеристических пиков ионов четко различаются, что уменьшает возможность неправильной идентификации неизвестных соединений. Однако значительные трудности возникают в том случае, если в масс-спектрах соединений отсутствуют характеристические пики ионов или если пики имеют крайне низкую интенсивность. В качестве конкретного примера рассмотрим возможность наличия некоторых нитрозоаминов в сигаретном дыме [455]. Разделение смеси осуществлялось на 150-метровой капиллярной колонке при использовании в качестве неподвижной фазы «юкон». На рис. V.23 приведена часть хроматограммы, реконструированной по полному току (верхняя линия) и ионной масс-хроматограммы для пяти ионов нитрозопиперидина ($m/e = 30; 42; 55; 56; 114$), которые, в общем, совсем не являются характеристическими. Например, пик иона с $m/e = 30$ может быть изотопным пиком от фрагмента с $m/e = 29$. Все пять пиков соответствуют одному времени удерживания. Однако основываясь только на этом факте, нельзя сделать окончательный вывод о наличии нитрозопиперидина в смеси. В масс-спектре № 1265 невозможно различить даже пик молекулярного иона с $m/e = 114$. Для того чтобы избавиться от влияния других фрагментов, искажающих картину масс-спектра, применили вычитание, путем которого был получен спектр, изображенный на рис. V.24, который очень хорошо совпадает со справочным спектром нитрозопиперидина. Следует отметить, что не всегда возможно получить подобную информацию, так как не представляется возможным избавиться от наложения других масс.

Как уже отмечалось, эти задачи удобнее всего решать, применяя масс-спектрометрию высокого разрешения. В работе [456] приведен пример подобного исследования определения нитрозоаминов в воздухе. Для исследования применили 150-метровую капиллярную колонку, соединенную с масс-спектрометром, имеющим разрешение около 4000. Если проводить анализ при более высоком разрешении, то получается сложная

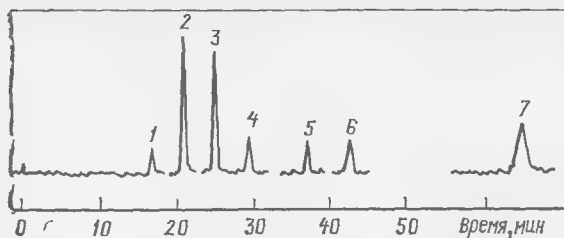


Рис. V.25. Ионные масс-хроматограммы молекулярных ионов стандартной смеси нитроаминов:

1 — диметилнитрозамин;
2 — метилэтилнитрозамин, 3 — диэтилнитрозамин;
4 — метилпропилнитрозамин; 5 — метилбутилнитрозамин; 6 — дипропилнитрозамин;
7 — нитроанилин

и запутанная хроматограмма. Работа осуществлялась при непрерывном вводе в систему перфторкеросина (ПФК) в качестве репера для настройки и контроля выбранных масс, соответствующих определенным элементным составам. Установку точных масс (пики молекулярных ионов) проводили последовательно согласно с временем удерживания соответствующих нитроаминов. На рис. V.25 приведена масс-хроматограмма молекулярных ионов стандартной смеси нитроаминов (диметилнитрозамин ДМНА $M=74,05$, метилэтилнитрозамин МЭНА $M=88,06$, диэтилнитрозамин ДЭНА $M=102,08$, метилпропилнитрозамин МПНА $M=102,08$, метилбутилнитрозамин МБНА $M=116,10$, дипропилнитрозамин ДПНА $M=130,11$). В качестве внутреннего стандарта применяли нитрил толуола $M=117$. Масс-хроматограммы соответствующих пиков, возможно находящихся в газыделениях из мяса, показали (рис. V.26) наличие диэтилнитрозамин и сложной группы в случае $m/e=74$, обусловленной, по-видимому, изотопными массами триметилсилильного иона с $m/e=73$, обусловленного триметилсилильными производными. Для того чтобы отличить молекулярную массу ДМНА ($74,05$) от двух изотопных масс соответствующих ^{20}Si и ^{13}C , обусловливаемых триметилсилильным ионом с $m/e=73$, потребовалось применить разрешение порядка 60 000. На рис. V.27 представлен результат, полученный при применении высокого разрешения для пика с $m/e=74$. Один пик принадлежит ПФК, два пика с $m/e=74,0469$ и $m/e=74,0507$ являются изотопными ионами с $m/e=73$ и, наконец, пик с $m/e=74,0480$ соответствует элементному составу диметилнитрозамин $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

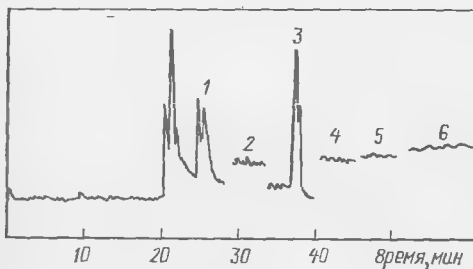


Рис. V.26. Ионные масс-хроматограммы ионов с $m/e=74,05$ (1), 88,96 (2), 102,08 (3), 102,08 (4), 116,10 (5), 130,11 (6), возможно присутствующих в газыделениях из мяса.

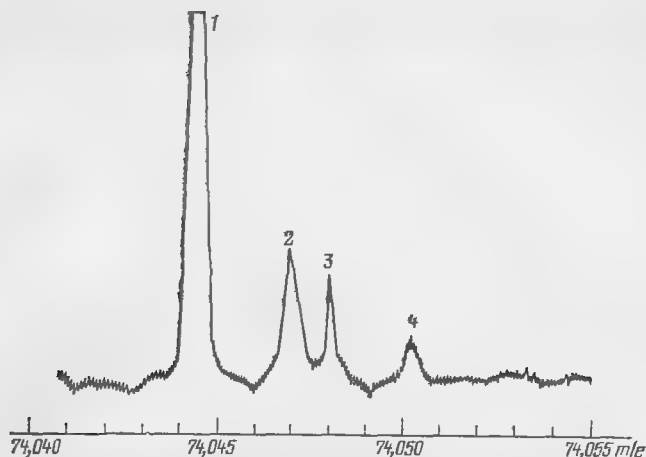


Рис. V.27. Вид пика иона с $m/e=74$, полученный при использовании масс-спектрометра высокого разрежения ($R=50000$):

1 — ПФК; 2 — $^{12}\text{C}_3^1\text{H}_8^{29}\text{Si}$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (74,048); 4 — $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_1\text{H}_8^{28}\text{Si}$.

Можно отметить, что применение масс-спектрометрии при идентификации компонентов сложных смесей в рутинном анализе не всегда целесообразно. Например, в случае предельных углеводородов, имеющих практически одинаковые масс-спектры, точные результаты намного легче получить, используя хроматографические времена удерживания. Несмотря на это, масс-спектрометрия является уникальным методом исследования многокомпонентных смесей, загрязняющих воздух, не только с точки зрения идентификации веществ, представляющих опасность для жизнедеятельности человека и животных. Этот метод позволяет устанавливать структуры ранее неизвестных токсичных соединений.

ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ХМС

АНАЛИЗ ГОРОДСКОГО ВОЗДУХА

Высокая чувствительность и чрезвычайно широкие возможности идентификации компонентов сложных смесей обусловили популярность масс-спектрометрии в анализе и контроле атмосферных загрязнений. Одной из наиболее важных задач, которая успешно решается ХМС-методом, является анализ городской атмосферы, загрязненной отработавшими газами двигателей внутреннего сгорания, продуктами жизнедеятельности человека и выбросами промышленных предприятий. Как было показано выше, этот метод позволяет определять в воздухе крайне низкие концентрации токсичных соединений.

При изучении примесей, загрязняющих атмосферу, необходимо принимать во внимание сведения о токсичности, распределении в атмосфере и о возможных путях взаимопревращений,

определяемых реакционной способностью компонентов при действии ультрафиолетового облучения. Помимо этих данных в довольно обширной литературе, посвященной анализу атмосферных загрязнений, описаны методы классификации присутствующих в воздухе органических соединений, среди которых наиболее распространены алифатические, олефиновые, нафтеновые, ароматические, полициклические ароматические углеводороды, галогенсодержащие углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, сложные эфиры, кислоты, азот- и серасодержащие соединения.

Для улавливания и концентрирования газообразных органических соединений применяют разнообразные адсорбенты, например активированный уголь, силикагель, тенакс GC, хромсорб 101, 102, и др. Для отбора твердых частиц и аэрозолей используют фильтры из стекловолокна или из ультратонких полимерных волокнистых материалов (ацетилцеллюлоза, полиакрилаты и др.). Полимерные фильтры обладают малым сопротивлением воздушному потоку и позволяют очень эффективно улавливать твердые частицы и аэрозоли.

Использование масс-спектрометрических методов при анализе атмосферных загрязнений обеспечивает высокую надежность получаемых результатов. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа атмосферы крупных промышленных городов СССР показали, что концентрации углеводородов, особенно олефиновых и нафтеновых, колеблются в значительных пределах, в связи с чем для выявления источников поступления углеводородов в атмосферу более пригодны характеристики группового, а не индивидуального углеводородного состава, обычно широко используемые в анализе нефтей. Такой подход может открыть большие возможности прямого сопоставления составов компонентов атмосферных загрязнений в различных городских зонах, так как групповой состав углеводородов атмосферных городов, в отличие от индивидуального состава, характеризуется относительным постоянством. Следует иметь в виду, что основным источником попадания углеводородов в городскую атмосферу является прямое испарение моторного топлива, причем концентрация парафиновых углеводородов может достигать 1 мг/м^3 , как было установлено для большинства крупных промышленных городов мира. В воздухе центральной части Москвы обнаружено около 150 различных органических соединений [457], основную массу которых составляют предельные углеводороды ($\text{C}_4\text{—C}_{13}$) нормального строения и их изомеры. Высокая чувствительность ХМС-метода 1 мкг/м^3 позволила обнаружить большое количество олефинов, ароматических и полиароматических углеводородов, нафтенов (метилциклобутан, циклопентан, циклогексан). Кроме того, в атмосфере Москвы было зарегистрировано значительное количество кислородсодержащих органических соединений: простые и сложные эфиры (диэтиловый эфир, этил- и бутил-

ацетаты, диоксан), альдегиды, кетоны, терпены (α -пинен, лимонен) [458].

Определение концентраций кислородсодержащих органических соединений в атмосфере городов имеет весьма важное значение, так как эти соединения очень часто обладают неприятным запахом и токсичностью. На станции отбора и анализа проб атмосферного воздуха в Париже [459] было установлено, что кислородсодержащие органические соединения, присутствующие в атмосфере, перед проведением анализа необходимо предварительно концентрировать, так как их концентрация порядка 0,1—10 ч. на миллиард. Применение для улавливания ловушек с тенаксом при прокачивании довольно больших объемов воздуха позволило с помощью высокочувствительного ХМС-метода обнаружить в атмосфере альдегиды, кетоны (C_2 — C_3), спирты, фенолы и кислоты.

Несколько иной подход к анализу органических соединений в атмосфере Праги [460] с помощью хромато-масс-спектрометрии позволил установить присутствие в воздухе более тяжелых соединений. Перед ХМС-анализом была проведена групповая сепарация на силикагель, в результате чего были выделены три фракции: алифатическая, ароматическая и кислота. Было установлено, что главной составной частью алифатической фракции являются парафины с неразветвленной цепью $C_{18}H_{38}$ — $C_{31}H_{64}$. В ароматической фракции был идентифицирован ряд полициклических ароматических соединений вместе с кислородсодержащими ароматическими веществами. Помимо этого были обнаружены некоторые азотные гетероциклические соединения. В кислой фракции выделен гомологический ряд жирных кислот с неразветвленной цепью, начиная с меристиновой и кончая дотриактановой кислотой.

Интересные результаты были получены при ХМС-анализе содержания органических веществ в воздухе учебных помещений двух школ Стокгольма. Для улавливания и концентрирования примесей анализируемый воздух пропускали через ловушку, представляющую собой трубку, заполненную порпаком Q. Путем термодесорбции в токе гелия вещества переводили в капиллярную трубку, охлаждаемую жидким азотом с последующим вводом в инжектор хромато-масс-спектрометра. В помещении учебных классов было обнаружено до 160 соединений, в то время как сравнительный анализ внешней атмосферы показал наличие всего 50 соединений. При анализе были обнаружены в основном алифатические и ароматические углеводороды, ацетон и этанол. Относительно высокое содержание ацетона и этанола в помещениях учебных классов (до 50 мкг/м³) связано с выделениями этих веществ органами дыхания [461].

Возвращаясь к анализу атмосферы городов, учитывая, что основным источником веществ, попадающих в воздух, является сжигание различных видов топлива, интересно рассмотреть

применение передвижных измерительных лабораторий при определении содержания токсичных химических соединений в случае больших утечек топлива или других вредных веществ. Например, во время дорожной катастрофы, происшедшей в 1979 г. в штате Онтарио [462], в атмосферу поступило 90 т хлора и произошел взрыв 9 цистерн, заполненных пропаном. Для определения содержания и распространения токсичных газообразных соединений была использована передвижная автोलaborатория, оснащенная газовыми хроматографами и хромато-масс-спектрометром с комбинированным ионным источником, позволяющим получать как электроноударные, так и химически ионизационные масс-спектры. Высокочувствительная аппаратура, дающая возможность непосредственно анализировать отобранные пробы загрязненного воздуха в мобильных условиях, показывает безусловную эффективность такого подхода к анализу атмосферы. Возможности передвижной лаборатории позволили определять токсичные газообразные соединения в количестве нескольких частей на миллион. Результаты анализов показали наличие незначительных количеств ацетофенона, метилстирола, хлорстирола, толуола и продуктов фотохимического окисления ацетофенона. Можно отметить, что данная лабораторная установка позволяла непосредственно обнаружить до 100 различных соединений в воздухе, выдыхаемом пострадавшими больными. Время определения токсичных газообразных соединений в пробе загрязненного воздуха составляло 1—5 мин.

Помимо попадания в воздух токсичных соединений при непосредственном испарении топлива атмосфера городов основательно загрязняется как газообразными веществами, так и органическими соединениями, содержащимися в твердых частицах выхлопных газов двигателей различных типов, использующих в качестве топлива различные марки бензина, керосин и т. д. В работе [463] для отбора проб аэрозоля, представляющего собой частицы сажи выхлопных газов авиационного газотурбинного двигателя, применили тефлоновые 10-микронные фильтры, через которые за один цикл пропускали 40 м³ выхлопных газов. В качестве топлива использовали керосин, содержащий до 0,25% серы. Органические соединения затем экстрагировали гексаном и анализировали ГХ- и ХМС-методами. В пробах воздуха обнаружены различные полиароматические углеводороды, в том числе флуорен, антрацен, метилфлуорен, пирен, бензофлуорен, бензопирен, дибензотиофен, а также фенолы, нафталины, крезолы и др. Исследование показало изменение соотношений ароматических, алифатических и олефиновых углеводородов при изменении режимов работы двигателя. Можно отметить, что твердые углеродные частицы сорбируют не более 1% всех органических соединений, выбрасываемых в атмосферу с выхлопными газами.

При работе дизельных двигателей в выделяющихся твердых частицах обнаружен ангидрид пирен-3,4-дикарбоновой кислоты, обладающий мутагенной активностью. Выхлопные газы пропускали через стекловолокнистые фильтры. Экстракцию осуществляли метиленхлоридом и упаренный раствор пропускали через тефлоновый фильтр. Анализ осуществляли разделением на жидкостном хроматографе с последующим масс-спектрометрическим определением [464]. Интересен пример определения другого мутагента. При работе двигателей внутреннего сгорания, использующих в качестве топлива смесь бензина и метанола, в выхлопных газах образуется метилнитрит в результате взаимодействия несгоревшего метанола и оксидов азота. Анализ ХМС-методом показал, что при работе в случае применения чистого бензина на холостом ходу при скорости 40 и 80 км/ч, концентрация в выхлопных газах метанола соответствовала 0,4; 0,3; 0,2 ч. на млн., а концентрация метилнитрита 0; 0,35 и 0,25 ч. на млн. При работе на смеси бензина и метанола концентрация метанола была 8,0; 7,0 и 2,0 ч. на млн., концентрация метилнитрита — 15, 10 и 9 ч. на млн. [465].

Оригинальный подход при анализе высших ароматических полициклических углеводородов в образцах сажи из промышленных нефтяных факелов на разных стадиях горения, а также из частиц, содержащихся в выхлопных газах дизельных двигателей, был осуществлен в работе [466]. Целью исследования являлось проведение контроля полноты экстракции высших ПАУ метиленхлоридом, а также идентификация индивидуальных соединений. Анализ полициклических ароматических углеводородов в образцах сажи проводили методом масс-спектрометрии при непосредственном вводе образца в ионный источник. После экстракции метиленхлоридом продукты разделялись на SiO_2 на парафиновую, ароматическую и кислородсодержащие фракции. Затем 0,1 мг образца каждой фракции в кварцевом капилляре помещали в ионный источник и нагревали до 500°C при программированном подъеме температуры со скоростью 40°C/мин; энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Анализ полученных масс-спектров показал возможность такого подхода к идентификации компонентов сложных смесей. В смесях были обнаружены полициклические ароматические углеводороды, содержащие до 10 сопряженных циклов с разной степенью ненасыщенности. Измеряя площади пиков молекулярных ионов с помощью соответствующих программ ЭВМ, проводили количественный анализ соответствующих ПАУ, который показал, что экстракцией метиленхлоридом удаляются не все полициклические ароматические соединения из образцов сажи.

Естественно, что в состав выхлопных газов автотранспорта входят не только органические соединения, загрязняющие атмосферу городов. Масс-спектрометрия с химической ионизацией [467] была применена для обнаружения следов карбонила ни-

келя, содержащегося в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания и представляющего собой токсичный канцерогенный продукт. Для осуществления ион-молекулярных реакций при относительно высоком давлении в ионном источнике в качестве газа-реагента была использована смесь азота, диоксида углерода, оксида углерода и кислорода, т. е. смесь, содержащаяся в выхлопных газах автомобиля. Полученные масс-спектры содержали серии пиков положительных ионов, характерные для карбонила никеля. Количественные определения осуществляли сравнением интенсивностей пиков ионов в масс-спектре карбонила никеля с интенсивностью пиков внутреннего стандарта.

Как было обнаружено, зависимость интенсивностей пиков линейно зависит от концентрации. Эти исследования проводили для определения эффективности никеля в качестве катализатора дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей.

При масс-спектрометрическом определении оксида углерода, являющегося, пожалуй, наиболее распространенным токсичным соединением, содержащимся в газах многих технологических процессов, в том числе и в выхлопных газах, основная трудность возникает, как правило, из-за наложения пиков N_2 (молекулярные массы азота и оксида углерода одинаковы). В связи с этим была предпринята попытка [468] для определения оксида углерода в газообразном азоте применить масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении. Первичные ионы, образующиеся под действием коронного разряда, поступали в камеру столкновений длиной 6 мм с давлением $1,3 \cdot 10^2$ Па. Затем через систему диафрагм заряженные частицы попадали в квадрупольный масс-фильтр. В качестве газа-носителя использовали азот высокой чистоты с добавкой криптона (1 ч. на млн.). Несмотря на то, что CO и N_2 имеют одинаковые молекулярные массы, потенциалы ионизации их составляют 14 эВ и 15,6 эВ соответственно, что и было использовано при проведении анализа. В ионном источнике образуется несколько видов ионов: N_2^+ , CO^+ и N_4^+ , $(CO)_2^+$, причем потенциалы ионизации второй пары также сильно различаются, они равны соответственно 14,6 и 12,9 эВ. Добавляемый в ток азота криптон имеет как бы промежуточный потенциал ионизации, равный 14 эВ, что приводит к отсутствию ионов N_4^+ , и в масс-спектре наблюдаются только ионы $(CO)_2^+$ и $KrCO^+$. Таким образом, путем построения калибровочных зависимостей определяли содержание оксида углерода в очищенном азоте; предел обнаружения составлял $1,1 \cdot 10^{-8}$ мг/м³.

Наличие в пробах загрязненного воздуха SO_2 , H_2S и NO_2 можно определять непосредственно без хроматографического разделения путем введения 0,1 мл пробы в поток гелия, поступающий через сепаратор в масс-спектрометр [469]. Применение подобной методики возможно благодаря чрезвычайно высокой

чувствительности масс-спектрометрического метода, позволяющего определять 10^{-13} — 10^{-14} г вещества в пробе.

Таким образом, как видно из вышеизложенного, наряду со ставшим уже тривиальным методом хромато-масс-спектрометрии для анализа загрязнений городского воздуха начали широко применять методы непосредственного масс-спектрального анализа с целью идентификации и количественных определений как органических, так и неорганических примесей, представляющих значительную опасность для здоровья человека.

АНАЛИЗ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Основная масса работ, посвященных исследованиям воздушных загрязнений, относится к анализу токсичных веществ, находящихся в воздухе рабочих зон различных химических, металлургических, машиностроительных предприятий, а также в воздухе производства по переработке промышленных отходов. Совершенно очевидно, что при проведении различных производственных процессов выделяется огромное (около нескольких тысяч) число разнообразных соединений, представляющих потенциальную опасность для существования живых организмов. Естественно, не представляется возможным и целесообразным описать все определения токсичных соединений, присутствующих в атмосфере рабочих зон огромного числа производств. тем более, что подобные сведения можно найти в обзорных публикациях [226]. Ограничимся примером хромато-масс-спектрометрического анализа летучих компонентов и продуктов термоокислительной деструкции смазочно-охлаждающих жидкостей группы «прессолов», применяемых в процессах литья под давлением [470].

Использование смазочно-охлаждающих жидкостей в технологических процессах приводит к появлению и присутствию в воздухе производственных цехов сложных смесей, состоящих из большого числа компонентов, большинство из которых обладает токсичными свойствами. Компонентами воздушных загрязнений могут являться как вещества непосредственно входящие в состав смазочно-охлаждающих жидкостей, так и продукты термоокислительной деструкции, образованию которых в значительной степени способствует контакт с поверхностью обрабатываемого материала в экстремальных условиях (повышенное давление и температура в присутствии кислорода, воздуха и паров воды). В связи с этим следует отметить, что при изучении состава летучих токсичных соединений, загрязняющих воздух рабочей зоны и обусловленных термическим разложением полимеров, масел или химических композиций сложного состава, к которым относятся и смазочно-охлаждающие жидкости, основные трудности возникают в связи с индивидуальной идентификацией компонентов пробы. При анализе учитывали,

что основными компонентами смазочно-охлаждающих жидкостей являются минеральные или нефтяные масла, представляющие собой смесь предельных, непредельных, ароматических и нафтеновых углеводородов различного строения. Кроме того, в состав СОЖ входят в незначительных количествах соединения, характерные для того или иного класса смазочно-охлаждающих жидкостей.

Пробы загрязненного воздуха отбирали в зоне дыхания операторов литейных машин путем прокачки его 30 мин со скоростью 0,5 л/мин через стеклянные трубки размером 100×4 мм, заполненные активным углем БАУ. Уголь предварительно измельчали, отсеивали фракцию 0,5—0,25 мм, а затем адсорбент несколько раз промывался ацетоном, высушивали и прокачивали в токе сухого азота при 300°C несколько часов. Уголь с адсорбированными органическими веществами в закрытом бюксе при охлаждении заливали 10 мл химически чистого ацетона. Экстракцию осуществляли 30 мин. После декантации и упаривания в роторном испарителе при 10°C до 0,5 мл приготовленный таким образом образец анализировали ХМС-методом. Анализ осуществлялся с помощью хромато-масс-спектрометра Varian MAT 311A. Исследуемый экстракт в количестве 1 мкл вводили в инжектор прибора и разделяли компоненты смеси в стеклянном капилляре с OV-101 в качестве неподвижной фазы ($25 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$) в условиях программированного подъема температуры от 40 до 200°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температуре инжектора 250°C и использовании гелия в качестве газ-носителя. Масс-спектры получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и ускоряющем напряжении $3 \cdot 10^3$ В. На рис. V.28 представлена типичная хроматограмма, реконструированная по полному ионному току, полученная при анализе газовой смеси, выделяемых в процессе литья с применением СОЖ «Прессол Э73», приведен перечень соединений, находящихся в воздухе рабочей зоны в соответствии с пиками хроматограммы.

Идентификацию токсичных компонентов анализируемых смесей веществ загрязненного воздуха цехов проводили, анализируя возможные пути фрагментации по пикам масс-спектров. Полученные данные сравнивали с известными масс-спектрами [471, 472]. Часть масс-спектров была идентифицирована библиотечным поиском с помощью компьютера, а в ряде случаев, связанных с определением углеводородов для подтверждения правильности полученных результатов, использовали относительные времена удерживания. С целью исключить возможность неполного хроматографического разделения некоторых компонентов смеси и исключения влияния фоновых сигналов запись масс-спектров проводили каждые 2 с. Полученная в идентичных условиях хроматограмма смеси эталонных нормальных углеводородов (октан — тридекан) полностью совпала с распределением пиков соответствующих углеводородов на хро-

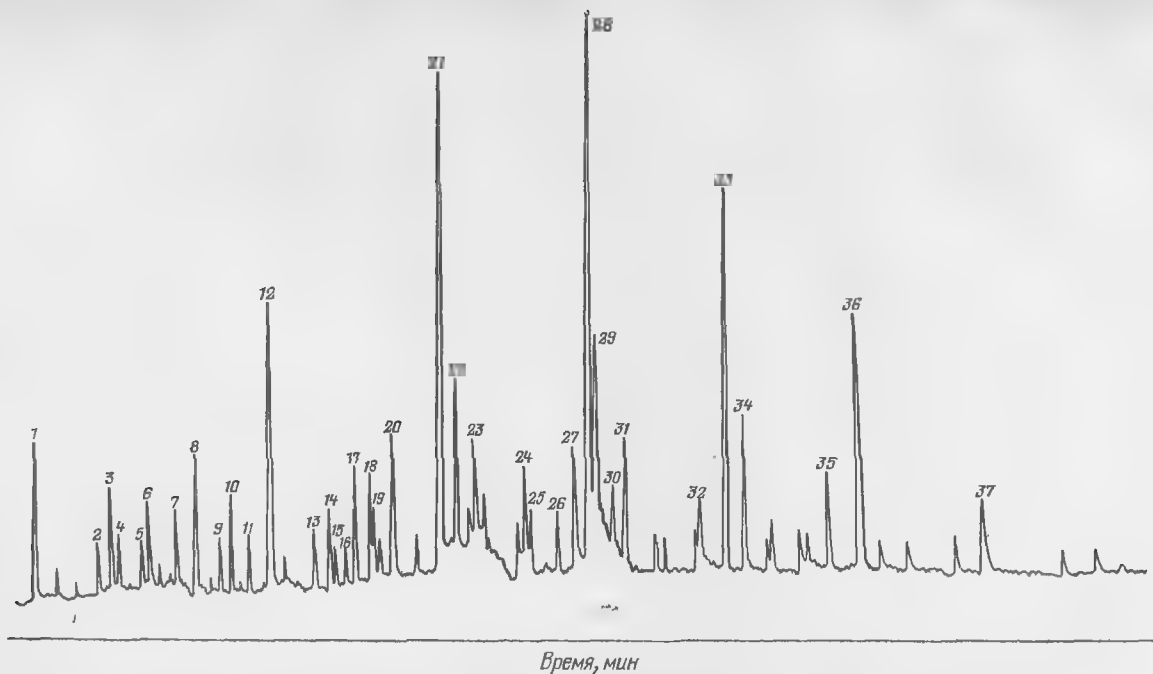


Рис. V.28. Реконструированная хроматограмма смеси продуктов, загрязняющих воздух рабочей зоны в процессе литья под давлением при использовании смазочно-охлаждающей жидкости «прессол 9 73»:

1 — толуол; 2 — пропилбутиловый эфир; 3 — октан; 4 — 3-метилгептан; 5 — этилциклогексан; 6 — этилбензол; 7 — *p*-ксилол; 8 — *m*-ксилол; 9 — окталь; 10 — *o*-ксилол; 11 — 2,6-диметилгептан; 12 — нонан; 13 — пропилциклогексан; 14 — 1-метил-4-этилциклогексан; 15 — нональ; 16 — 2,2,5,5-тетраметилгексен-3; 17 — изопропилбензол; 18 — 2-метилнонан; 19 — 1,2,3-триметилбензол; 20 — 1,3,5-триметилбензол; 21 — декан; 22 — 2-этилгексанол-1; 23 — 1-метил-2-пропилбензол; 24 — 1,3-диметил-2-этилбензол; 25 — 2,3,6-триметилгептан; 26 — 2,2-диметилнонан; 27 — ундецен; 28 — ундекан; 29 — 4-метилдекан; 30 — 4,6,8-триметилнонен-1; 31 — 2-пропилгептанол; 32 — ундеканон-5; 33 — додекан; 34 — 2,2-диметилундецен-4; 35 — 2,2,3-триметилундецен-4; 36 — тридекан; 37 — тетрадекан.

матограммах исследованных смесей. Этим методом доказывали однозначность идентификации компонентов, в масс-спектрах которых отсутствуют пики молекулярных ионов, например 2-этилгексанола. Идентификация ароматических углеводородов не вызывала серьезных затруднений, так как масс-спектры этих соединений наряду с пиками молекулярных ионов содержат интенсивные пики ионов, соответствующие наиболее характерным каналам распада под действием электронного удара. Однако во избежание ошибок при идентификации изомеров ксилола были получены эталонные хроматограммы смеси орто-, мета- и пара-изомеров, несмотря на то, что масс-спектры ксилолов можно идентифицировать по отношениям пиков $(M-1)^+/(M)^+$.

Полуколичественное определение летучих токсичных примесей органических соединений осуществляли методом нормализации площадей пиков на хроматограммах, а также методом внутреннего стандарта.

Групповой количественный состав веществ, обнаруженных в проанализированном воздухе рабочих зон литейных машин, показал, что основную массу органических соединений (свыше 75%), составляют предельные углеводороды различного строения, что естественно, определяется составом самих смазочно-охлаждающих жидкостей. Содержание непредельных углеводородов находится на уровне 10% от общего количества летучих органических компонентов и продуктов термодеструкции СОЖ. Ароматические углеводороды составляют 8—8,5%, циклоалканы от 1,2 до 2,0%. Содержание кислородсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, спирты, эфиры) колеблется от 1,5 до 4% в зависимости от применяемой СОЖ. Кроме перечисленных веществ в смесях найдены, правда, в незначительных количествах, некоторые соединения, характерные для использования той или иной технологической жидкости. Например, в случае «Прессола Э76» в воздухе рабочей зоны обнаружен α -пинен, изомеризующийся при повышенной температуре в аллоцимен, хроматографический пик которого также был зарегистрирован при анализе данной пробы загрязненного воздуха.

Хромато-масс-спектральный анализ был также с успехом использован для определения летучих органических соединений, выделяющихся в воздух рабочей зоны при термодеструкции фенолоформальдегидных смол, используемых в качестве связующей основы стержневых смесей в литейном производстве [473]. В результате проведенного исследования в составе газовой выделений идентифицировали ненасыщенные циклические спирты, кетоны, бензиловые спирты, фенолы, полиароматические соединения. Циклогексанон, применяемый в качестве растворителя фенолоформальдегидных смол, и продукты его окисления являются основными компонентами смесей, загрязняющих воздух рабочей зоны.

Таким образом, данные, полученные с помощью ХМС-метода, в конечном итоге могут способствовать расширению наших представлений о механизмах взаимодействия различных компонентов СОЖ с поверхностью обрабатываемого металла, что делает метод перспективным не только для целей санитарно-гигиенической оценки воздуха рабочей зоны, но в практике разработки новых смазочных жидкостей и технологических процессов.

НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ МС—МС

Перечисленные выше преимущества ХМС-метода определения примесей токсичных соединений в воздухе не исключают возможности другого подхода к решению этой проблемы. За последнее время появилось сравнительно большое число работ, посвященных непосредственному масс-спектрометрическому анализу смесей без предварительного газохроматографического разделения, и можно надеяться, что со временем данный способ займет достойное место в ряду методов, применяемых для анализа загрязнений воздуха.

Предлагаемый метод основан на использовании так называемых метастабильных переходов для идентификации компонентов сложных смесей. Если среднее время жизни иона m^+ , образовавшегося в ионном источнике, больше $5 \cdot 10^{-6}$ с, то этот ион, получая ускорение и проходя анализатор, регистрируется как m^+ . С другой стороны, если среднее время жизни меньше $5 \cdot 10^{-6}$ с, то ион до его ускорения может распадаться с образованием заряженной частицы A^+ и нейтрального осколка ($m-A$):

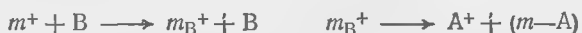


Обычный «долгоживущий» ион m^+ под действием ускоряющего напряжения V приобретает энергию поступательного движения eV и после прохождения поля анализатора достигает детектора, регистрируясь как пик «нормального» иона в масс-спектре. Если же ион m^+ распадается в бесполовой области между источником и анализатором, его энергия поступательного движения, равная eV , распределяется между нейтральной частицей и фрагментным ионом согласно закону сохранения количества движения. Такой процесс носит название метастабильного перехода, а ионы A^+ , образующиеся в бесполовом пространстве, мы будем обозначать в дальнейшем A^+_M .

Имеющий более низкую энергию поступательного движения ион A^+_M под действием поля анализатора отклоняется сильнее, нежели «нормальный» ион A^+ , имеющий ту же массу. Положение в масс-спектре сигнала, обусловленного пиком метастабильного иона, определяется простым соотношением $A_M = A^2/m$ (A_M , A и m выражены в единицах массовой шкалы, т. е. m/e), согласно которому пики метастабильных ионов ре-

гистрируются с нецелочисленным значением отношения массы к заряду (m/e). Кроме того, эти пики легко распознать в обычном масс-спектре по слегка уширенной форме. Следует добавить, что пики метастабильных ионов содержат значительную информацию, позволяющую точно указывать пути образования тех или иных «нормальных» дочерних осколочных ионов. Применению метастабильных ионов в структурном анализе органических соединений посвящено много исследований [474].

Одним из направлений изучения метастабильных переходов является рассмотрение так называемых фрагментационных процессов, активированных столкновениями. В этом случае диссоциация происходит при распаде иона m_B^+ , возбужденного столкновением с молекулой В газа-инициатора, специально вводимого в бесполевою область секторного масс-спектрометра. Происходящие при этом процессы можно представить следующим образом:



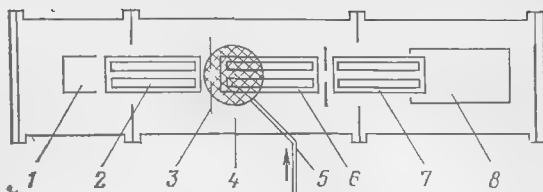
Для изучения диссоциации, активированной столкновениями, можно применять спектрометры различных конструкций, при этом бесполевая область в приборах с простой магнитной фокусировкой играет роль камеры столкновений, и ионы, индуцированные столкновениями, детектируются наравне с обычными метастабильными и «нормальными» ионами.

Несколько иной подход к анализу фрагментации обычно известен как спектрометрия кинетических энергий ионов. Для проведения такого вида анализа применяют масс-спектрометр с двойной фокусировкой. При этом используют ионы A_m^+ , образующиеся в бесполовой области между электрическим анализатором и секторным магнитом [475]. В приборах этого типа возможно использование одного электрического сектора для анализа по энергиям. Легкость калибровки энергетической шкалы и отсутствие эффекта гистерезиса при легко контролируемом изменении поля позволяют избежать наложений сигналов нормальных ионов. Использование прибора с двойной фокусировкой делает возможным при анализе выделить какую-то определенную реакцию, индуцированную столкновениями. Располагая камерой столкновений между двумя анализаторами, получают возможность выделить какой-либо определенный ион для реакции и разделить образовавшиеся в результате столкновений ионы во втором анализаторе. Разные методы согласованного сканирования электрического и магнитного полей позволяют наблюдать продукты метастабильных или индуцированных столкновениями процессов без наложения сигналов «нормальных» ионов.

Один из широко распространенных вариантов метода предлагает применять два или три последовательно соединенных квадрупольных масс-фильтра, что также позволяет регистрировать фрагменты, образующиеся из некоторых (выбранных)

Рис. V.29. Принципиальная схема тройной квадрупольной системы:

1 — источник ионов; 2 — первый квадрупольный масс-фильтр; 3 — диафрагма; 4 — область протекания реакций, индуцированных столкновениями; 5 — ввод газа; 6 — квадруполь, работающий в высокочастотном режиме; 7 — второй квадрупольный масс-фильтр; 8 — детектор



первоначально возникших ионов из молекул образца. Ионы, поступающие в реакционное пространство тройной квадрупольной системы, имеют более низкую кинетическую энергию ($3 - 50$ эВ) по сравнению с энергией частиц в секторных приборах ($2 \cdot 10^3 - 25 \cdot 10^3$ эВ), в связи с чем происходящие в разных типах приборов процессы существенно различаются.

Мы ограничимся сокращенным описанием применения тройного квадруполя, схематически изображенного на рис. V.29. Прибор состоит из комбинированного источника, генерирующего ионы как действием электронного удара, так и путем химической ионизации. Образующиеся в источнике ионы поступают в систему, состоящую из трех последовательно соединенных квадруполей. Первый и третий квадруполь работают как фильтры масс, в то время как в рабочем пространстве второго квадруполя происходит вторичная диссоциация ионов, обусловленная столкновением с нейтральными молекулами вводимого в этот объект газа-реагента. Таким образом, второй квадруполь представляет собой камеру столкновений (реактор), при этом он работает только в высокочастотном режиме (постоянное напряжение на стержнях отсутствует), что позволяет без разделения пропускать все заряженные частицы, поступающие из первого квадруполя. Кроме того, он фокусирует образующиеся ионные фрагменты для передачи их в третий квадруполь, с помощью которого осуществляется разделение по массам перед поступлением в детектирующую систему.

Спектры, полученные таким образом, называются спектрами продуктов диссоциации первичных ионов. В иностранной литературе их называют ион-фрагментными спектрами. Кроме того, что такие спектры заключают в себе большую информацию о структуре молекул образца, они могут с успехом использоваться для прямого анализа смесей без предварительного разделения. При структурных исследованиях определенные ионы некоторой массы, образующие обычный масс-спектр, пропускают во второй квадруполь, в котором образуются дочерние фрагменты ионов, разделяющиеся следующим квадрупольным масс-фильтром. При анализе смеси молекулярные ионы каждого компонента, образующиеся в мягких условиях при химической или полевой ионизации, выделяются первым квадрупольным масс-фильтром. Каждый молекулярный ион дает со-

ответствующие ему специфические фрагменты, которые, разделяясь во втором масс-филт্রে, дают характерный спектр продуктов диссоциации первичных ионов.

В результате отсутствия химических взаимодействий резко улучшается предел детектирования при таком методе анализа (МС — МС). С помощью МС — МС-метода удобно не только проводить идентификацию компонентов сложных смесей [476, 477], но и осуществлять количественные измерения.

В работе [478] приведен пример анализа смеси, содержащей пять компонентов, с помощью тройной квадрупольной системы. В состав смеси входили: гептанон-3 (молекулярная масса 114 а.е.м.), *n*-гептanal (114), *n*-октан (114), циклогексан (84) и пентанон-2 (86). Молекулы ионизировались при 70 эВ, хотя желательно было бы применить химическую ионизацию. Спектры продуктов диссоциации первичных ионов для ионов с m/e 114 имеют следующие характеристические пики ионов, относящиеся только к данным соединениям: $m/e=99$ (М — 15) для гептанона-3, $m/e=96$ (М — 18) для *n*-гептanal и $m/e=70$ ($C_5H_{10}^+$) для *n*-октана. Таким образом, представляется возможным идентифицировать индивидуальные компоненты путем получения спектров продуктов диссоциации первичных ионов с $m/e=114$ в смеси. На рис. V.30 показаны эти спектры. Спектр продуктов диссоциации первичных ионов для $m/e=81$ чистого *n*-гептanal полностью соответствует спектру ионов с $m/e=81$ в смеси, что позволяет с большой уверенностью обнаружить этот компонент. Присутствие пентанона-2 и циклогексана устанавливается более просто, так как ион-фрагментные спектры молекулярных ионов чистых компонентов полностью совпадают с аналогичными спектрами для смеси. В этой же смеси был неожиданно обнаружен шестой компонент, на присутствие ко-

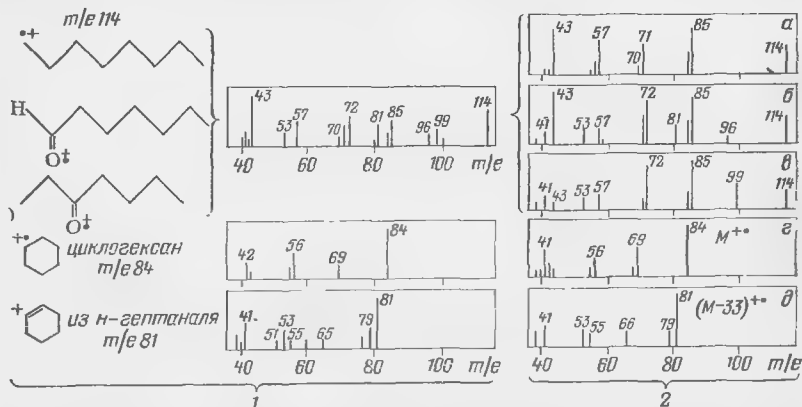


Рис. V.30. Результаты анализа смеси пяти соединений с помощью тройной квадрупольной системы:

1 — спектры продуктов диссоциации выбранных первичных ионов; 2 — справочные масс-спектры (а. *n*-октан, б. *n*-гептanal, в. 3-гептанон, г. циклогексан, д. $m/e=81$ из *n*-гептanal).

торого указали ионы с $m/e=120$ и с $m/e=105$, не соответствующие ни одному из пяти известных соединений.

Спектры продуктов диссоциации иона с $m/e=120$ содержат пики ионов с $m/e=105$, 43 и 77, а иону с $m/e=105$ соответствуют пики с $m/e=77$, 51 и 26. Рассмотрение этих спектров привело к выводу о присутствии в смеси ацетофенона. Действительно, полученные спектры продуктов диссоциации первичных ионов чистого ацетофенона полностью совпали со спектрами смеси.

Используя стандартный раствор известной концентрации, по интенсивностям характеристических пиков в спектрах продуктов диссоциации первичных ионов была получена количественная оценка (ацетофенон содержался в количестве 1 ч на 1000 ч смеси). Таким образом этот метод позволяет при идентификации компонентов сложных смесей различать изомерные (гептаналь, гептанон) и изобарные (октан — гептанон) молекулы.

Результатом низкоэнергетических процессов, происходящих в тройном квадруполье, является очень низкий предел детектирования, который составляет 10^{-15} моль. В ионном источнике обычно из каждых $2 \cdot 10^5$ молекул образца образуется 1 ион. Квадрупольная система имеет высокую передаточную способность от источника к детектору — приблизительно 60% для высокочастотного режима и 10% в режиме масс-фильтра. Несложный подсчет показывает, что для такой системы на каждые $0,5 \cdot 10^8$ молекул приходится один ион, достигающий детектора, который способен измерять ток, обусловленный одним ионом в 1 с, равный в среднем $5 \cdot 10^{-13}$ А. Таким образом можно определить 1 пг вещества, испаряемого в 1 с. Уменьшая влияние электрических и химических помех (шумов), можно улучшить предел детектирования, доведя его до уровня нескольких сот фемтограмм.

Возможность проведения непрерывного анализа без использования времен хроматографического удерживания делает МС — МС-метод чрезвычайно удобным для контроля и анализа атмосферных загрязнений. Очень важным преимуществом этого метода является возможность применения полевой десорбции (в отличие от ХМС-анализа).

Еще один пример непосредственного анализа сложных смесей органических соединений с помощью тройного квадрупольа без предварительного хроматографического разделения компонентов описан в работе [479]. Положительные и отрицательные ионы, образующиеся в ионном источнике, анализируют в трех режимах работы прибора. В первом случае получают спектры продуктов диссоциации ионов, выделенных первым квадрупольем. Активация столкновениями с молекулами газа-реагента происходит в объеме второго квадрупольа, как было описано выше. В другом режиме осуществляется сканирование по нейтральным фрагментам. Диссоциирующий во втором квад-

руполе в результате активации столкновениями с отщеплением определенного нейтрального фрагмента ион фиксируется при соответствующих режимах работы первого и третьего квадрупольных масс-фильтров. Этот метод целесообразно применять для быстрого анализа компонентов смеси по «функциональным» осколкам, например, кислоты можно определить по отщеплению CO_2 . Кроме того, выделяя первым квадруполем молекулярные ионы, дающие при распаде заряженный фрагмент с определенной массой, например $m/e=149$ для фталатов, можно быстро определять группы соединений в сложных смесях.

Подводя итоги вышеизложенному, следует отметить, что объем информации, которую можно получить, меняя условия работы различных узлов масс-спектрометра, невозможно описать в ограниченном объеме настоящей работы. Система ввода образца может быть использована для селективного выделения компонентов смесей в газовой фазе или для пиролиза больших молекул при программировании температуры. Соответствующие способы ионизации обеспечивают получение интенсивных пиков молекулярных ионов, интенсивной фрагментации исходных ионов, многозарядных ионов. Масс-анализатор позволяет получать масс-спектры по отношению массы к заряду, энергии к заряду, анализировать положительные, отрицательные и метастабильные ионы. Масс-спектрометр может содержать камеру столкновений, в которой выбранные ионы подвергаются фрагментации с целью изучения их структуры, и т. д. Все виды полученной информации дополняют друг друга при определении структуры органических соединений и идентификации компонентов сложных смесей.

Глава VI

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА

Спектральные методы анализа являются наиболее распространенными способами исследования качественного и количественного состава загрязнений воздуха. Атомная абсорбция, плазменная эмиссионная спектроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, лазерные методы и др. позволяют определить множество микропримесей в воздухе (табл. VI.1).

В книге не рассматривается оптическая микроскопия, используемая при исследовании содержащихся в воздухе твердых частиц.

Примерно с 1975 г. у химиков, работающих в области анализа загрязнений воздуха, значительно повысился интерес к экспрессным методам анализа токсичных примесей (колори-

*Таблица VI.1 Микропримеси химических элементов в воздухе,
определяемые спектральными методами*

Метод анализа	Определяемые элементы
Спектрофотометрия в видимой, УФ- и ИК-области	Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Cd, Mo, Te, W, Pb
Эмиссионная спектроскопия	Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn, Cr, Cd, Sn, Pb
Атомная абсорбция	Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Ba, Sn, Hg, Pb, P, S, I
Рентгеновская флуоресценция	Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb
Рассеяние заряженных частиц	Li, Be, B, C, N, O
Оже-спектроскопия	C, N, O, Al, Si, P, S, Cl, Fe, Pb
Нейтронно-активационный анализ	P, Mg, Al, Cu, Si
Протонный активационный анализ	Элементы с атомным номером более 8

метрическим и линейно-колористическим) в связи с усилением контроля за состоянием воздуха рабочей зоны и атмосферы, разработкой различного рода автоматических газоанализаторов и др. [12].

По данным фирм США, Японии и ФРГ, 40% аналитических приборов этих стран являются спектральными. На принципах УФ- и ИК-спектроскопии работает множество газоанализаторов воздуха; методы атомного спектрального анализа (атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия и атомная флуоресценция) оказались незаменимыми при определении следовых количеств микроэлементов в воздухе, а тонкую структуру органических примесей в воздухе изучают методами ЯМР [481].

КОЛОРИМЕТРИЯ

Одним из наиболее доступных методов анализа воздуха является колориметрия. Метод основан на измерении ослабления светового потока, происходящего вследствие избирательного поглощения света определяемым веществом в видимой области спектра [10, 11, 31]. Определяемый ингредиент переводят в окрашенное соединение при помощи специфической химической реакции, затем проводят определение интенсивности окраски раствора. Если исследуемое вещество непосредственно поглощает в видимой области спектра, продолжительность анализа снижается, так как отпадает необходимость получения окрашенного раствора. Применяемые в колориметрии приборы в основном делят на два типа: 1) приборы, в которых проводят визуальное сравнение окрасок рабочего и стандартного растворов; 2) приборы, в которых определяют абсолютные или относительные интенсивности световых потоков, прошедших че-

рез раствор (фотометры). Метод визуального сравнения растворов широко используют при массовых анализах. Отечественные фотоколориметры ФЭК 56М, ФЭК Н57, ФЭК 60, ЛФМ 69 и другие приборы могут быть использованы для изучения как прозрачных окрашенных растворов, так и растворов-взвесей и эмульсий в видимой и ближней УФ-областях [482].

Получили распространение ленточные фотоколориметрические газоанализаторы, в которых взаимодействие определяемого вещества и реагента происходит на бумажных, тканевых или полимерных лентах. Ленточные анализаторы имеют преимущества перед жидкостными: они более чувствительны, проще в работе, не требуется времени на предварительное приготовление растворов. За рубежом налажен промышленный выпуск ленточных газоанализаторов для определения H_2S в пределах концентраций от 10^{-2} до 5%, смеси H_2S , AsH_3 , Cl_2 и HCN . В СССР используют автоматические газоанализаторы, работающие на принципе колориметрии: газоанализаторы ФК0001 и ФК0006 — для определения оксидов азота, ФКГ-2 и ФКГ-3 — для определения хлора в пределах от 0 до 2 мг/м³, а также приборы для определения H_2S , NH_3 , CO , фреонов [482].

При фотоколориметрическом методе контроля воздуха необходимо выбрать реагент, образующий с определяемым веществом окрашенное соединение, которое непосредственно определяется на фотометре. Так, стандартным методом определения SO_2 , утвержденным Агентством по охране окружающей среды США (ЕПА), является колориметрический *n*-розанилиновый метод. Содержащийся в воздухе диоксид серы поглощается раствором тетрахлормеркурата калия, добавляют 1 мл 0,6%-ного раствора сульфаминовой кислоты (для удаления мешающего определению NO_2) и выдерживают раствор 10 мин (для разложения озона). Затем добавляют 2 мл 0,2%-ного раствора формальдегида и 5 мл 0,016%-ного раствора *n*-розанилина в 0,3 М фосфорной кислоте. Дистиллированной водой объем раствора доводят до 25 мл и на фотоколориметре измеряют оптическую плотность при длине волны 546 нм. Аналогичная методика разработана в нашей стране. Существуют и другие колориметрические методики, отличающиеся лишь способом поглощения SO_2 из воздуха.

Методика определения диоксида серы в воздухе имеет некоторые ограничения, основным из которых является зависимость реакции образования сульфитно-ртутного комплекса от температуры. Повышение температуры раствора выше 21°C вносит значительную ошибку в определение SO_2 . Второй проблемой является степень чистоты применяемого *n*-розанилина. Для использования данного метода при сравнительных измерениях необходимо вводить критерий чистоты реагентов.

Эталонным методом анализа газовых проб, содержащих NO и NO_2 , утвержденным ЕПА, является жидкостной колори-

метрический метод с дисульфокарбоновой кислотой [480]. Пробу отбирают в эвакуированный сосуд вместимостью 2 л из боросиликатного стекла, содержащий 25 мл поглощающего раствора (0,03% H_2O_2 в 0,1 н. растворе H_2SO_4). После быстрого наполнения сосуда исследуемым газом оставляют его на 16 ч. Затем анализируемую пробу помещают в другой боросиликатный сосуд, добавляют раствор NaOH до тех пор, пока реакция не станет щелочной, и после упаривания добавляют дисульфокарбоновую кислоту; выпавший осадок растворяют в воде, нейтрализуют с помощью NH_4OH и полученный окрашенный раствор исследуют фотоколориметрическим методом при длине волны 405 нм. При отдельном определении NO и NO_2 следует предварительно поглотить NO_2 раствором KOH . При определении NO_2 в качестве поглощающего раствора может быть использован раствор, содержащий сульфаниловую кислоту, дихлоридрат N -(1-нафтил)этилендиамина и уксусную кислоту. Образующееся азосоединение имеет максимум поглощения при $\lambda=550$ нм [9].

Основным недостатком рассмотренного колориметрического метода определения оксидов азота является необходимость стандартизации реагентов. Метод не может быть использован в качестве экспрессного из-за длительности его проведения. Для анализа воздуха в условиях, когда возможно быстрое изменение концентрации оксидов азота, например на автомобильных дорогах, необходимо применять другие инструментальные методы, например метод хемилюминесценции. Колориметрический метод определения NO и NO_2 может быть использован для контроля выбросов из стандартных источников загрязнений, а также для анализа стандартных газовых смесей для калибровки хемилюминесцентных газоанализаторов [12].

Определение аммиачной селитры в воздухе проводят по реакции образования окрашенного в желто-бурый цвет соединения — иодида оксимеркураммония.

Азотная кислота может быть определена фотоколориметрически по реакции с хромотроповой или дихлорхромотроповой кислотой, в результате которой в среде H_2SO_4 образуются окрашенные (от желтого до оранжевого) соединения. Измерение проводят при длине волны 434 нм [11]. Для анализа NH_3 применяют фильтры из стекловолокна, пропитанного 3%-ным раствором H_3BO_3 и 20%-ным глицерином. Затем аммиак экстрагируют с фильтров водой и определяют индолофенольным методом при длине волны 640 нм [12]. Для получения окрашенного соединения при определении NH_3 можно применять и дихлоридрат N -(1-нафтил)-этилендиамина (0,04%) в смеси с сульфаниламидом (0,2%) в 9,2 н. H_2SO_4 . Аналитическая длина волны — 543 нм.

Сероводород с n -фенилендиамином в присутствии окислителя дает окрашенное в фиолетовый цвет соединение, имеющее максимум поглощения при $\lambda=600$ нм [14].

Фтороводород образует окрашенное соединение с поглотительным раствором, включающим в свой состав ацетат натрия, уксусную кислоту, глицерин, аммиак, нитрат лантана и ализарин. Определение проводят при $\lambda=610$ нм [483].

При анализе аэрозоля H_2SO_4 в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ для удаления последнего используют метод уменьшения влажности потока анализируемой пробы, что способствует выделению сульфатов в виде твердых частиц. Далее серную кислоту переводят в органический сульфат, который при обработке концентрированной азотной кислотой дает окрашенное соединение 2-амино-4,6,9-тринитропиримидин, поглощающий в щелочном растворе при 550 нм. Фотоколориметрический метод применяют и при определении некоторых металлов в аэрозолях [7]. Микроконцентрации ртути и ее органических производных определяют по реакции с дитизоном, а свинец — с сульфарсазеном [12].

Колориметрические методы долгое время были одними из основных при анализе органических примесей в воздухе рабочей зоны и атмосферы. Высокая селективность химических реакций позволяет и сегодня использовать многие из них (см. гл. IV) как для идентификации некоторых функциональных органических соединений, так и для разработки специфических методов определения в воздухе токсичных органических соединений различных классов (табл. VI.2).

С развитием методов индивидуального контроля для определения воздействия токсичных веществ на человека в течение продолжительного времени (например, за рабочую смену) в Японии и в США получили широкое распространение линейно-колористические методы, основанные на измерении длины окрашенного слоя индикаторного порошка или индикаторной бумаги, полученного при пропускании анализируемого воздуха [485]. В Советском Союзе при индивидуальном контроле применяют индикаторные трубки для определения аммиака, хлора, фтороводорода, сероводорода, фенола, диоксида и оксида азота,

Таблица VI.2. Поглотительная среда, используемая при колориметрическом определении примесей летучих органических веществ в воздухе [484]

Соединение	Поглотительная среда
Акролеин	Этанол
Альдегиды $C_1 - C_4$	Раствор 2,4-динитрофенилгидразина
2,6-Дихлорфенол	Раствор $Na_2B_4O_7$
Формальдегид	Хромотроповая кислота, сульфит натрия или тетрахлормеркурат
Кетоны	Вода
Третичные амины	О-Дихлорбензол
Триэтиламин	Разбавленная хлороводородная кислота
Винилхлорид	Индикаторная трубка (линейно-колористический метод)

содержащие нитрат ртути, *o*-толуидин, цирконий-хинализариновый реактив, соли свинца, дибромхинонимид, дифенилбензидин, I_2O_5 и H_2SO_4 соответственно [31]. Колориметрические методы используют для определения индивидуальных токсичных веществ в затравочных камерах при токсикологическом эксперименте, приготовлении стандартных концентраций веществ для калибровки детекторов, групповом анализе загрязнителей и др. Некоторые стандартные методы определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, разработанные в нашей стране, основаны на колориметрическом определении примесей [7, 10, 11].

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ

В УФ-области спектра чаще всего анализируют ароматические соединения с сопряженными связями и гетероциклические соединения. Поэтому метод находит применение для анализа воздуха, имеющего специфические загрязнители. Метод УФ-спектроскопии используют также и для анализа в воздухе неорганических соединений, таких, как SO_2 , NO_2 и Hg. Обладая достаточно высокой чувствительностью по сравнению с колориметрией, метод УФ-спектроскопии не лишен и недостатка — низкой селективности — из-за того что множество органических соединений, загрязняющих воздух, имеют в УФ-области спектра широкие полосы поглощения, которые могут перекрываться. Это снижает точность измерения, а иногда делает и невозможным анализ многокомпонентных смесей. Чтобы избежать этого, требуется предварительная подготовка образца к анализу — выделение из смеси и концентрирование исследуемого соединения либо перевод его в производное, имеющее неперекрывающиеся полосы поглощения в УФ-области. За рубежом выпускают УФ-спектрофотометры, оборудованные микропроцессорами, системами автоматического ввода проб и приставками для получения первой и второй производных от спектров.

Лучшими приборами являются: «Hewlett—Packard», модель HP 8450A, США, модели SP8-100, SP8-150, «Pye Unicam», Англия, модель Uvidec-510, «JASCO», Япония, модель 5200, «Beckman», США и т. д. Отечественной промышленностью выпускаются УФ-спектрометры СФ-8, СФ-16 и СФ-38. Принцип УФ-спектроскопии использован в газоанализаторе ОП-8301 для определения ртути в воздухе производственных помещений [486]. Предел обнаружения ртути $0,01 \text{ мг/м}^3$. Газоанализаторы для определения озона детектируют O_3 при длине волны 254 нм. Так как в этой же области спектра могут поглощать ароматические соединения, находящиеся в воздухе, принцип работы анализатора основан на сравнении двух образцов воздуха: исследуемого и пропущенного через деозонирующую ка-

меру. Разница в поглощении пропорциональна концентрации озона.

Как было отмечено выше, метод находит широкое применение при определении ароматических соединений в воздухе производственных помещений. Это обусловлено сильным собственным поглощением веществ в ультрафиолетовой области спектра, что делает ненужной стадию перевода анализируемого вещества в удобную для анализа форму и повышает чувствительность метода в некоторых случаях до $10^{-6}\%$. Если в анализируемом воздухе присутствует несколько соединений, поглощающих в УФ-области спектра, анализ можно проводить либо с предварительным хроматографическим разделением смеси, либо по одному из веществ, имеющих максимум поглощения в свободной от поглощения другими веществами области спектра.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), образующиеся при сгорании топлива, представляют собой многокомпонентную смесь, индивидуальный анализ каждого компонента которой без предварительной подготовки образца к анализу затруднен. После предварительного хроматографирования пробы методом колоночной хроматографии в тонком слое либо методом дифференциальной сублимации возможен анализ индивидуальных ПАУ с помощью УФ-спектроскопии. Метод позволяет определять концентрации различных ПАУ в воздухе до $10^{-5}\%$, или 0,1 мкг/мл, в растворе.

Метод УФ-спектроскопии применяют при определении загрязняющих воздух частиц нефтяных масел, сравнивая абсорбционные кривые исследуемого и эталонного растворов.

Повысить избирательность метода УФ-спектроскопии можно различными путями. Так, при определении фенолов в присутствии других ароматических соединений [11] первые переводят в щелочных растворах в фенолят, имеющий два максимума поглощения при 235 и 285 нм. Так как неионизированные ароматические соединения не поглощают при 235 нм, то сравнение оптической плотности нейтрального и щелочного растворов позволяет определить концентрацию фенола до 0,5 мкг/мл. Аналогично, но с меньшей чувствительностью можно определять фенол и при длине волны 285 нм. Следует помнить, что, когда исследуемое соединение переводят в новую форму, необходимо знать качественный состав смеси, чтобы наряду с определяемым соединением в новую форму не перешли и примеси. Селективное спектрофотометрическое определение NO_2 в воздухе рабочей зоны основано на использовании специфической реакции диоксида азота и бис-диэтилдитиокарбамината меди (I) в толуоле (при $\lambda=437$ нм). Мешающее влияние NO , SO_2 , CO и O_2 незначительно [487].

В последние годы для анализа загрязнений воздуха получил распространение метод корреляционной спектроскопии [488]. Принцип корреляционной спектроскопии заключается в сопоставлении спектра входящего в прибор излучения со спек-

ром эталонной газовой смеси (target gas), содержащейся в кювете спектрометра (спектру эталонной газовой смеси соответствует маска из серии щелей, устанавливаемая вместо входной щели дифракционного монохроматора). При этом спектр исследуемого вещества усиливается спектром эталонной газовой смеси, а в областях перекрывания полос поглощения наблюдается ослабление сигнала.

Промышленность приступила к выпуску серийных корреляционных спектрометров, в частности для определения концентрации SO_2 и NO_2 в атмосфере. В качестве источника излучения используют УФ-радиацию солнца. Спектрометр регистрирует поглощение солнечной радиации примесями SO_2 и NO_2 , содержащимися в атмосфере. Методика корреляционной спектроскопии позволяет определять концентрацию SO_2 в атмосфере до $10^{-7}\%$ [489].

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод ИК-спектроскопии позволяет проводить идентификацию и количественно определять многие промышленные загрязнения органической и неорганической природы. Поэтому он нашел широкое применение для анализа воздуха, особенно при измерениях в полевых условиях на портативных ИК-спектрометрах.

ИК-Спектры и физические свойства более 600 газообразных токсичных веществ приведены в работе [490]. Эмпирическим путем получено большое число корреляционных диаграмм, связывающих полосы в ИК-спектре соединений с наличием той или иной группы атомов в молекуле [491]. Ряд функциональных групп и химических связей в органических и неорганических молекулах имеют свои характеристические полосы поглощения, лежащие в определенных областях ИК-спектра: $\nu_{\text{C-H}}$ (алифатические) — $2850\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}}$ (ароматические) — $3010\text{—}3110\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}}$ — $3100\text{—}3650\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}}$ — $1620\text{—}1870\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ — $2200\text{—}2260\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{S=O}}$ — $1100\text{—}1390\text{ см}^{-1}$ и т. д. Однако идентификацию органических и неорганических соединений, присутствующих в воздухе, и их количественный анализ не всегда можно успешно провести, применяя обычные методики ИК-спектроскопии, из-за невысокой чувствительности метода и перекрывания в ИК-спектре полос поглощения различных веществ, содержащихся в воздухе.

Принципиально новым шагом явилось создание лабораторных ИК-спектрометров на основе интерферометра, использующих ЭВМ для быстрого Фурье-преобразования полученных интерферограмм. Они имеют значительно лучшее спектральное разрешение ($0,16\text{ см}^{-1}$) и более высокую чувствительность. Широкое внедрение этих приборов в практику сдерживает их высокая стоимость. Поэтому чаще используют для лабораторных исследований лучшие модели ИК-спектрометров с дифракцион-

ными решетками: модель Microlab 250 MX, «Beckman», США; модели SP-3080, SP-4000, «Pye Unicam», Англия; модель A-702, «JASCO», Япония; модель PE-710, «Perkin — Elmer», США и др.

Большинство из этих приборов оборудовано миникомпьютерами для оперативной работы, а также для обсчета и коррекции спектров, создания «банка» спектральных данных, автоматического ввода образцов в спектрометр и т. д. В СССР выпускается регистрирующий ИК-спектрометр ИКС-29 с дифракционными решетками, который также может быть использован для качественного и количественного анализа примесей токсичных веществ в воздухе в интервале 2,5—25 мкм.

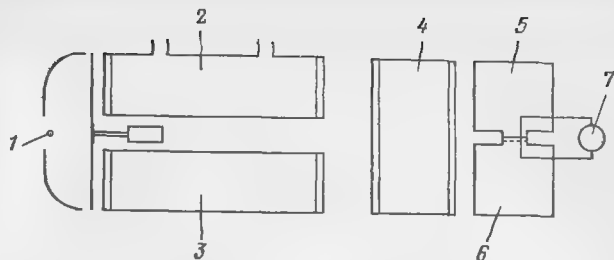
Развитие приборного парка идет и в направлении создания ИК-спектрометров специально для количественного анализа многокомпонентных смесей. По данным фирмы «Wilks», спектрометр Miran-80 позволяет проводить качественный и количественный анализ газовой смеси, содержащей до 11 компонентов.

Для непрерывного анализа примесей в воздухе широко применяют автоматические недиспергирующие и диспергирующие [492] ИК-анализаторы, соответствующие одно- и двухлучевым лабораторным спектрофотометрам. ИК-анализаторы определяют концентрацию веществ в воздухе в области от 10^{-4} до 100%. Основная область применения ИК-анализаторов — анализ дымовых и отработавших газов и воздуха производственных помещений [493]. Избирательность анализа при применении диспергирующего анализатора обеспечивается тем, что в качестве аналитической выбирают такую длину волны, при которой определяемое вещество, находящееся в смеси, поглощает ИК-излучение, а неизмеряемые компоненты остаются «прозрачными». Недиспергирующие ИК-анализаторы бывают двух типов [492]: 1) с негативной фильтрацией, когда одна из кювет, служащая фильтром, заполнена газом, который должен определяться как примесь в анализируемом воздухе, а другая — содержит мешающий определению примеси газ при определенном давлении, если таковой присутствует в воздухе, либо остается незаполненной; 2) с позитивной фильтрацией, когда применяют селективный приемник в виде камеры, содержащей анализируемый газ и конструктивно выполненной таким образом, чтобы одна из стенок камеры являлась чувствительной металлической мембраной (рис. VI.1). Амплитуда колебаний давления газа в камере пропорциональна концентрации анализируемого газа.

Недиспергирующие ИК-анализаторы применяют для анализа оксида и диоксида углерода, углеводородов, оксидов азота и диоксида серы. Отечественная промышленность выпускает оптико-акустические ИК-анализаторы ГМК-3 и ГИАМ-1 для определения в воздухе CO в интервале концентраций 0—400 мг/м³ [482].

Рис. VI.1. Схема недиспергирующего инфракрасного газоанализатора с позитивной фильтрацией [492]:

1 — источник излучения, 2, 3 — кюветы с образцом и сравнения; 4 — кювета фильтра; 5, 6 — камеры приемника; 7 — регистрирующее устройство.



Метод ИК-спектроскопии иногда используют и при определении органических соединений в воздухе производственных помещений: анализируемый воздух пропускают через растворитель, прозрачный в области аналитических полос исследуемого вещества. Полученный раствор спектрофотометрируют и по калибровочному графику определяют концентрацию вещества. Для анализа летучих веществ используют многоходовые кюветы, имеющие длину оптического пути от метров до километров [492]. Твердые нерастворимые частицы пыли (кварц, каолин, карбид кремния, а также частицы в отработавших газах автотранспорта) анализируют методом таблетирования, запрессовывая образец в таблетку с KBr, прозрачный в ИК-области спектра, либо растворяя в растворителе, прозрачном в областях спектра, где находятся аналитические полосы поглощения анализируемого вещества [494].

При малых концентрациях атмосферных загрязнений и незначительной интенсивности ИК-полос поглощения повышение чувствительности метода возможно за счет увеличения длины оптического пути луча, проходящего через исследуемый образец. Для этой цели применяют многоходовые кюветы [495]. Многоходовые кюветы в сочетании с Фурье-спектрометрами позволяют повысить чувствительность метода для некоторых загрязнений воздуха до $10^{-7}\%$. Возможности многоходовых кювет иллюстрируют данные табл. VI.3 и VI.4.

Для многих загрязнений можно понизить пределы обнаружения до $0,01 \text{ мг/м}^3$, применяя 10—100-метровые кюветы со

Таблица VI.3. Предел обнаружения атмосферных загрязнений при использовании 40-метровой газовой кюветы [492]

Соединения	Аналитическая длина волны, см^{-1}	Предел обнаружения, мг/м^3	Соединения	Аналитическая длина волны, см^{-1}	Предел обнаружения, мг/м^3
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	1720	0,05	C_2H_4	946	0,12
H_2S	1290	70	SO_2	1370	0,09
HCl	2920	12	CH_4	1300	0,06
NO_2	1630	0,03	O_3	1050	0,11
CO	2160	1			

*Таблица VI.4. Предел обнаружения атмосферных загрязнений
при использовании 1-километровой газовой кюветы [492]*

Соединения	Аналитическая длина волны, см-1	Предел обнаружения, мг/м ³	Соединения	Аналитическая длина волны, см-1	Предел обнаружения, мг/м ³
Аммиак	931	0,002	Перексоазотная кислота	803	0,004
Формальдегид	967,5	0,002	Пентаоксид азота	740	0,002
	2779	0,004	Озон	1055	0,002
Муравьиная кислота	2781,5	0,004	Пероксиацетилнитрат	793	0,010
Азотная кислота	1103,3	0,004	Пероксид водорода	1250	0,003
Азотистая кислота	896	0,004	Метанол	1033	0,002
	853	0,004	Метилнитрат	853	0,002

специальным осушителем и повышая давление анализируемого воздуха в кювете [496]. Применяя 20-метровую газовую кювету, можно определить в воздухе низкие концентрации фосгена ($\nu = 850 \text{ см}^{-1}$) [497], гексафторацетона (ГФА) [498] и высокотоксичного тетракарбонила никеля [499]. Предел обнаружения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ составляет $0,001 \text{ мг/м}^3$ в присутствии 10^6 -кратного избытка мешающего определению монооксида углерода. С целью увеличения предела обнаружения ГФА была использована его реакция с K_2CO_3 и H_2O , причем предел обнаружения образующегося производного (HCF_3) значительно ниже, чем ГФА [498]. Чувствительность метода ИК-спектроскопии можно также повысить, применяя методику корреляционной спектроскопии [488], позволяющей получать ИК-спектры испускания и поглощения. Известны 3 системы корреляционной спектроскопии: 1) с маской из серии щелей, соответствующих ИК-спектру поглощения эталонной газовой смеси; 2) с эталонной газовой смесью в качестве сенсibilизатора; 3) с интерферометром и спектрами эталонных смесей, хранящихся в памяти ЭВМ. Определение NO_2 , CO , SO_2 , HCl , HF в дымовых газах с помощью интерферометра описано в работе [500]. По ИК-спектрам испускания проведен количественный анализ CO , NH_3 , CH_4 и NO_2 . Пределы обнаружения составляют соответственно 0,005; 0,01; 0,0006 и $0,002 \text{ мг/м}^3$ [501]. Метод ИК-спектроскопии используют не только в целях контроля воздушной среды, но и для изучения химических процессов фотолиза и окисления в атмосферном воздухе.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) применяют для определения в воздухе высокотоксичных аэрозолей металлов и металлоорганических соединений [12, 502—504]. Преиму-

ществами метода ААС являются быстрота анализа, точность, высокая чувствительность и селективность. Выпускаемые атомно-абсорбционные спектрофотометры дают возможность получать не только абсорбционные, но и эмиссионные спектры. Современные атомно-абсорбционные спектрофотометры, выпускаемые фирмами «Perkin — Elmer» (модели 4000 и 5000), «Perce-unicam» (модели PU-9000), «Hitachi» (модель 180-70), «Instrumentation Laboratory» (модель IL-951), оборудованы микропроцессорами и автоматическими дозаторами для непрерывного анализа. Из отечественных атомно-абсорбционных спектрофотометров лучшим для определения микропримесей металлов является спектрофотометр «Сатурн». Наибольшее распространение получили приборы с пламенным способом атомизации из-за возможности анализа большего числа элементов, экспрессности, высокой воспроизводимости (до 0,2%). Применяют и другие способы атомизации вещества: в нагретой графитовой кювете; за счет энергии лазеров или разряда в полом катоде и др. Методы перевода вещества в атомное состояние можно подразделить на две основные группы: равновесные и импульсные. Первые имеют довольно простое аппаратное оформление, вторые более чувствительны.

Большинство стандартных методик ААС основано на предварительном концентрировании примесей из воздуха и последующем вводе образца в спектрометр. Более перспективным, с точки зрения создания автоматических анализаторов воздуха, является прямой ввод воздушной пробы в атомизатор. Прямое атомно-абсорбционное определение следовых количеств металлов в воздухе возможно двумя способами.

1. Воздух пропускают через раскаленный уголь и затем через обогреваемую газовую кювету из кварца, вмонтированную в атомно-абсорбционный спектрофотометр. Нагретый уголь реагирует с воздухом, образуя оксид углерода, который восстанавливает производные металлов до свободных атомов. Эта методика позволяет определять металлы и их соединения; из-за относительно невысоких температур этим методом можно анализировать лишь легколетучие металлы.

2. Воздух пропускают через пористую графитовую трубку, на которой адсорбируются металлы; затем трубку помещают в спектрометр, где металлы атомизируются при пропускании через трубку электрического тока. Метод отличается очень высокой чувствительностью, простотой ввода образца в спектрометр, незначительным изменением условий для исследования многих металлов.

Для концентрирования атомов ртути применяют позолоченную графитовую трубку. Концентрировать металлы можно и на аэрозольных фильтрах, которые перед анализом подвергают сухому либо мокрому озолению. Хотя мокрое озолечение аэрозольных фильтров предпочтительнее при подготовке пробы к анализу методами атомного спектрального анализа, необходимо

с осторожностью относиться к использованию фтороводородной, хлороводородной и серной кислот, мешающих правильному определению таких элементов, как As, Cr, Ba, Sr, и др.

При проведении серийных измерений методами ААС и эмиссионного анализа подготовку образца рекомендуется проводить по следующей методике [505]: кислоторастворимый аэрозольный фильтр обрабатывают 20 мл смеси концентрированных хлорной и азотной кислот (1:4), а затем медленно упаривают смесь до 1 мл; остаток обрабатывают 0,3 мл концентрированной азотной кислоты и доводят дистиллированной водой объем раствора в мерной колбе до 10 мл. Если необходимо более полное озоление фильтра, используют фтороводородную кислоту. В этом случае фильтр помещают в тефлоновую чашку и последовательно обрабатывают 20 мл 50%-ной азотной кислоты, несколькими каплями смеси концентрированной хлорной и азотной кислот (1:4) и фтороводородной кислоты; после медленного упаривания смеси до 1 мл остаток обрабатывают 0,3 мл концентрированной азотной кислоты и доводят деонизированной водой объем раствора до 10 мл. Если содержащиеся в анализируемом образце примеси мешают определению какого-либо элемента, необходимо проводить предварительную подготовку образца. При анализе соединений хрома в дымах, образующихся при сварочных работах, пробу обрабатывают буферным раствором ($\text{pH}=3-5$) и фильтруют. Фильтрат пропускают через колонки с катионо- и анионообменными смолами и выделенные соединения хрома анализируют на спектрофотометре. Используют и методы перевода анализируемых соединений в удобные для анализа вещества с помощью химических реакций. Так, при определении SbH_3 воздух пропускают через раствор диэтилдитиокарбамината серебра в пиридине, раствор упаривают, осадок озолют и анализируют. Предел обнаружения SbH_3 составляет 0,07 мкг/мл. При наличии в воздухе мешающих примесей (H_2S и меркаптанов) последние улавливают 20%-ным раствором щелочи [506].

Для определения в воздухе бериллия не требуется предварительной подготовки образца. Фильтр с образцом помещают в атомизатор, в котором проводят определение Be в режиме высушивания, озоления и атомизации при 100, 900 и 2700°C соответственно [507]. Аналогичным образом методом озоления фильтра определяют содержание нитрата, карбоната и сульфата стронция в воздухе производственных помещений. Предел обнаружения по стронцию — 0,42 мкг/мл. Если измерение проводят в интервале концентраций от 5 до 50 мкг/мл, можно определять стронций в производственных помещениях на уровне ПДК и ниже [508].

Большое число работ посвящено определению ртути в воздухе методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Чувствительность метода позволяет определять концентрации значительно меньше ПДК. Применяют несколько способов концент-

рирования ртути. Пробоотбор можно осуществлять путем поглощения ртути растворами KMnO_4 [72] или иодомонохлорида [73]. В качестве твердых сорбентов используют гопкалит [74] или серебряную проволоку [509]. При наногаммовых количествах ртути в воздухе применение стандартных фильтров уже становится неэффективным. Тогда используют проволоку из золота или кварцевое волокно, покрытое золотом, что позволяет наиболее полно адсорбировать из воздуха не только металлическую ртуть, но и ее производные: метил- и диметилртуть, моно- и дихлорид ртути. Методом термодесорбции при 500°C пары ртути вводят в спектрометр. Нижний предел детектирования в случае использования золота для связывания ртути составляет 20 нг. На уровне 1,5 нг относительная погрешность определения равна 14,5% [510].

Как отмечалось выше, метод электротермической атомизации удобен, так как позволяет анализировать в графитовых трубках образцы, предварительно разделенные на фильтрах. Для одновременного определения неорганических и органических соединений свинца в атмосферном воздухе использовали целлюлозный фильтр для концентрирования неорганических веществ и поглотительный раствор — для органических соединений [511]. Предел обнаружения — 10 нг/м^3 для неорганических и 8 нг/м^3 для органических соединений свинца. Применение поглотительных трубок, заполненных пористым полимерным материалом, последующее сожжение и анализ проб позволяют определять алкильные соединения свинца (тетраметил- и тетраэтилсвинец) с пределом обнаружения 10—20 нг. Точность и воспроизводимость анализа во многом зависят от качества используемых фильтров, метода их озоления и атомизации.

С помощью атомного спектрального анализа можно дифференцировать изомеры металлорганических соединений, например, алкильные соединения свинца, ртути, олова, селена и других металлов. В этом случае применяют газовый хроматограф для разделения металлорганических соединений, а в качестве детектора используют атомно-абсорбционный спектрофотометр (см. гл. IV). Этим способом успешно определяли в воздухе очень низкие концентрации алкилселенидов [281], тетраалкильных соединений свинца [280] и ртути [278].

При определении селена воздух со скоростью 15 л/мин пропускают через фильтр, разрезают его на части диаметром 55 мм, пропитывают их 10 мкл раствора соли Ni^{2+} и 2%-ной HNO_3 и помещают в атомизатор. Определение проводят в режиме высушивания (120°C), озоления (250°C) и атомизации (2700°C) в течение 50, 35 и 3 с соответственно. Стандарты готовят нанесением на фильтр соли селена с концентрацией 5—100 нг/мл. Предел обнаружения — 5 нг при воспроизводимости 3—10% [510].

Определение мышьяка в пыли дымоходов можно проводить как беспламенным, так и пламенным методом [513]. В послед-

нем случае требуется предварительная подготовка пробы: промывка водой, обработка кислотами и фильтрование. Предел обнаружения мышьяка — 1,2 мкг/мл. Метод ААС применяют и для определения в отработавших газах автотранспорта марганца, органические соединения которого используют в качестве присадок к бензинам. Предел обнаружения Mn — 0,01 мг/м³ [514].

ПЛАЗМЕННАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Один из самых современных и перспективных методов атомного эмиссионного анализа микроэлементов в объектах окружающей среды, в том числе и в воздухе, — высокочастотная индукционная плазменная спектроскопия (ВИП-спектроскопия). В основе метода лежит детектирование спонтанного излучения термически возбужденных высокочастотной плазмой атомов химических элементов [505]. Спектрометры, снабженные ЭВМ и источником излучения — высокочастотной индукционной плазмой, выпускаются зарубежными фирмами: «JOBIN — YVON» (модель JY-38, JY-48, Франция), «ARL» (модель 34000, США), «RANK HILGER» (модель E 1000, Англия), «LABTEST» (модель UV-25, ФРГ). Эти приборы позволяют одновременно определять от 32 до 60 элементов. Однако необходимо помнить, что для получения точных данных (особенно при анализе природных образцов с неизвестными концентрациями микроэлементов) требуется предварительная оценка концентраций анализируемых элементов для оптимальной настройки детектора. Благодаря особенностям источника излучения обеспечивается высокая точность и воспроизводимость результатов анализа. Абсолютная чувствительность метода для многих элементов сравнима с чувствительностью беспламенного варианта ААС [515]. Метод ВИП-спектроскопии менее чувствителен при определении в воздухе As, Se, Hg и Pb, чем метод ААС, если не применяется генератор гидридов [516].

Для определения Fe, Si, Al, Ti, Ca, Zn, Pb, Cu и Mn в аэрозолях [517] воздух пропускают через фильтр из пористого полистирола, а затем готовят суспензию собранных на фильтре частиц и распыляют ее непосредственно в плазму. В США разработана стандартная методика определения в воздухе рабочей зоны Hf, Ag и его солей, Ta и его оксидов [9] методом ВИП-спектроскопии. Для проведения определения фильтры на основе эфиров целлюлозы, через которые пропускают анализируемый воздух, обрабатывают концентрированной HNO_3 для определения Ag и смесью кислот HNO_3 , $HClO_4$ и HF для извлечения Hf и Ta. Основным достоинством метода ВИП-спектроскопии является его высокая производительность — до 60 проб в 1 ч при определении 30—40 элементов, что связано и с простотой приготовления стандартных раство-

Следует иметь в виду, что в ВИП-спектрометрах проба должна поступать в плазму в виде аэрозоля, образованного распылителем из анализируемого водного раствора. КПД современных распылителей не превышает 1%, что приводит к объективному снижению абсолютной чувствительности метода приблизительно на 2 порядка. В связи с этим несомненный интерес представляют работы по лазерному испарению пробы, проводимые в США с 1979 г. Прямое испарение CO_2 -лазером проводили на целлюлозных фильтрах, на которые отбирали пробы воздуха. При этом аэрозольный фильтр не требовалось озонять, что резко повышало чувствительность метода при одновременном определении 25 элементов.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесцентный метод относят к числу наиболее чувствительных эмиссионных методов определения следовых количеств органических и неорганических примесей в воздухе. Приборы для люминесцентного анализа могут быть разделены на две группы: флуориметры и спектрофлуориметры. Основное различие между ними состоит в том, что во флуориметрах используют светофильтры, а в спектрофлуориметрах — дифракционные решетки. За рубежом и в СССР выпускают большое число моделей флуориметров и спектрофлуориметров. Среди зарубежных моделей следует отметить флуориметры Specol, Fluorohem, «Hitachi FPL-2», Turner 110 и 111 «Perkin — Elmer» (модель PE-1000) и спектрофлуориметры «JOBIN — YVON» (модель JV3) «Hitachi» (модель 650—60). В СССР выпускают флуориметры ФАС2М, КФЛ-2-1, ЭФ-3М и спектрофлуориметр «Нева» для изучения веществ в газообразном, жидком и твердом состоянии [482]. Наиболее часто люминесцентный анализ применяют при определении в воздухе полиароматических углеводородов и их производных [518].

Для правильного количественного определения ПАУ, в том числе и бенз[а]пирена, необходимо предварительное хроматографическое выделение и фракционирование ПАУ из экстракта пробы в тонком слое оксида алюминия [519] или сочетание флуоресцентного детектирования с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [520]. Эти приемы позволяют отделить присутствующие в аэрозолях примеси, которые могут вызывать изменение эмиссии флуоресценции, либо их спектры люминесценции маскируют спектры люминесценции исследуемых ПАУ. Более специфичными для анализа ПАУ являются квазилинейчатые спектры люминесценции замороженных поликристаллических растворов ПАУ (эффект Шпольского)*

* Метод, основанный на эффекте Шпольского, является стандартным при определении ПАУ в воздухе рабочей зоны [7].

Таблица VI.5. Параметры количественного определения ряда ПАУ на основе квазилинейчатых спектров люминесценции [519]

ПАУ	Длины волн в спектре возбуждения		Длины волн в спектре люминесценции	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	аналитическая полоса, нм	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	аналитическая полоса, нм
Фенантрен	255; 294	255	347; 357; 364; 383	347; 364
Пирен	275; 310; 226; 338	338	372; 377; 382; 388; 392	372
Флуорантен	288; 325; 344; 362	362	406; 414; 436; 460; 542; 559; 587	542
Бенз[а]антрацен	282; 292; 302; 334; 344	292	384,5; 405; 410	384,5
Хризен	262; 272; 298; 310	272	361; 373; 390; 410; 449; 507; 537; 544; 557	361; 449
Бенз[а]пирен	272; 286; 298; 350; 368; 380	298	403; 408,5; 427	403
Бенз[е]пирен	320; 334	334	376; 388; 396; 409; 537; 548; 575; 589; 604	388; 537
Перилен	371; 384; 415; 420	420	444; 451; 477; 573	444; 451
Бенз[б]флуорантен	260; 296; 304; 353	304	392; 402; 421; 425; 428; 526; 538; 567	392; 402; 526

Таблица VI.6. Содержание ПАУ в атмосферном воздухе промышленного города и в отработавших газах автотранспорта [519]

Соединения	Относительная концентрация индивидуальных ПАУ, %		Соединения	Относительная концентрация индивидуальных ПАУ, %	
	воздух	отработавшие газы		воздух	отработавшие газы
Флуорантен	17,8	25,3	Перилен	1,0	0,9
Хризен	22,7	14,8	Бенз[<i>g, h, i</i>]перилен	5,5	5,1
Пирен	31,8	34	Бенз[<i>a</i>]антрацен	3,6	2,9
Бенз[<i>b</i>]флуорантен	4,9	4,5	Дибензантрацен	2,5	1,6
Бенз[<i>e</i>]пирен	3,7	3,3	Коронен	2,4	2,8
Бенз[<i>a</i>]пирен	2,5	2,8	Фенантрен	—	—
Инденопирен	1,5	2,0	Дибензпирен	—	—

[521]. Параметры квазилинейчатых спектров люминесценции некоторых ПАУ приведены в табл. VI.5.

Если при количественном определении бенз[*a*]пирена в воздухе использование квазилинейчатых спектров является оптимальным, то анализ большого числа других ПАУ, всегда присутствующих в воздухе (табл. VI.6), этим методом — задача крайне трудоемкая и требует высокой квалификации исследователя.

При приготовлении пробы для анализа люминесцентным методом экстракцию аэрозольных фильтров проводят в аппарате Сокслета либо с помощью ультразвуковых или вибрационных колебаний [522], что предпочтительнее вследствие значительной экономии времени. Предел обнаружения по бенз[*a*]пирену — до 0,001 нг/м³ при пропускании через фильтр 500 м³ воздуха [523]. Если определяемое соединение не обнаруживается люминесцентным методом анализа, возможен перевод его в производное, обладающее эмиссией флуоресценции. Так, при определении N-нитрозаминов в воздухе производственных помещений последние переводили в соответствующие амины, которые, реагируя с 7-хлор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазолом, образовывали соединения, анализируемые на спектрофлуориметре [524]. Для количественного анализа используют явление тушения люминесценции. Для определения сероводорода в воздухе его пропускают через фильтр, пропитанный раствором AgNO₃. Образующийся осадок Ag₂S вымывают с фильтра раствором KCN и смешивают с определенным количеством ртути-ацетатного производного флуоресцеина. По уменьшению свечения флуоресцеина рассчитывают концентрацию H₂S в воздухе. Нижний предел обнаружения H₂S равен 0,01 мг/м³ при пропускании через фильтр 1 м³ воздуха [525].

Одним из интересных направлений является применение метода молекулярной газовой флуоресценции. Метод основан на принципе возбуждения таких молекул, как SO₂, NO₂,

NO, Cl₂ и HCHO, излучением с длиной волны, характерной для поглощения этих соединений в видимой и УФ-областях спектра. Возбуждают флуоресценцию лазерами или высокоинтенсивными газоразрядными лампами, а измеряемую длину волны выделяют светофильтрами. На этом принципе работает ряд газоанализаторов. Выпускаемый в США фирмой «Termo-Electron» газоанализатор (модель 43) позволяет определять концентрацию SO₂ в воздухе от $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}\%$ с точностью $\pm 1\%$. В настоящее время в газоанализаторах используют пульсирующий источник возбуждения, что значительно увеличивает время его жизни. Определению SO₂ могут мешать вода, ароматические углеводороды, CO₂ и O₂. Применение осушителей позволяет снизить содержание паров воды до концентраций, при которых они не оказывают заметного влияния на результаты анализа. Концентрации CO₂ и O₂ обычно постоянны в исследуемом образце воздуха, и изменение тушения люминесценции, обусловленное этими газами, незначительно. Определению SO₂ могут мешать также органические вещества. Эта проблема возникает при анализе воздуха вблизи автомобильных дорог, содержащего в качестве примеси нафталин. В этом случае перед анализатором устанавливают фильтры и поглотители углеводородов. Присутствие в воздухе CO, CO₂ и оксидов азота несколько снижает точность метода, но при использовании определенной системы реакторов мешающее влияние может быть устранено на 99,9% [526].

Для определения оксида углерода в воздухе производственных помещений применяют прибор, работающий на принципе лазерного возбуждения ИК-флуоресценции [527]. Точность измерений $\pm 1\%$ в интервале концентраций 0— $2 \cdot 10^{-3}\%$. Явление хемилюминесценции, возникающее при определенных экзотермических реакциях, используют для определения в воздухе элементов и сложных органических соединений. Для определения оксидов азота, углерода и серы, озона, аммиака и др. применяют высокочувствительные газоанализаторы, работающие на принципе хемилюминесценции. За рубежом хемилюминесцентные газоанализаторы выпускают фирмы «Horiba» (модель APHA-0500, Япония), «Toshiba — Beckman» (модель 104, Япония), «REM» (модели 642 и 652, США), «Termo-Electron» (модель 14 D8A, США) и др. В нашей стране также разработаны хемилюминесцентные газоанализаторы для определения оксида азота, озона и пероксида водорода [482].

Химические реакции, сопровождающиеся явлением хемилюминесценции, могут протекать как при повышенных, так и при комнатных температурах. Так, определение оксида углерода возможно за счет хемилюминесценции, возникающей при горении оксида углерода в атомном кислороде [528]:



При этом хемилюминесцентное свечение обнаруживается в ви-

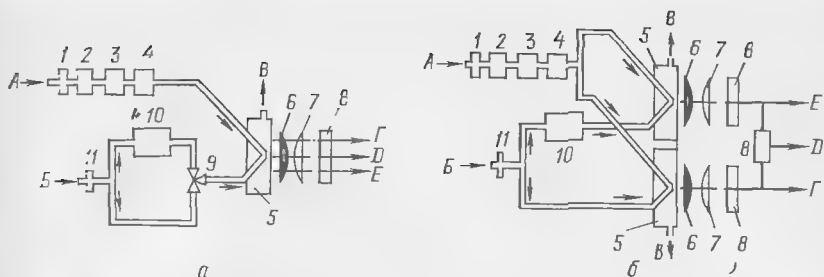


Рис. VI.2. Схемы однокамерного (а), двухкамерного (б) хемилюминесцентного газоанализатора оксидов азота:

1 — фильтр; 2 — осушитель; 3 — камера очистки газа; 4 — генератор озона; 5 — реакционная камера; 6 — оптический фильтр; 7 — фотоэлектронный умножитель; 8 — электронный усилитель; 9 — кран-переключатель потоков оксида и диоксида азота; 10 — конвертор для превращения диоксида азота в оксид азота; 11 — фильтр; А — вход воздуха; Б — вход анализируемой пробы; В — выход проанализированной смеси; Г — выходной сигнал для определения диоксида азота; Д — выходной сигнал для определения суммы оксидов азота; Е — выходной сигнал для определения суммы оксидов азота.

димой области спектра при $\lambda=400$ нм. Предел обнаружения $\text{CO}—0,5$ мг/м³. Оксид азота определяют по экзотермической реакции между NO и O_3 , в результате которой получается NO_2 , O_2 и около 10% электронно-возбужденного NO_2 . При переходе NO_2 в невозбужденное состояние возникает излучение, интенсивность которого пропорциональна количеству NO в реакционной камере. При определении суммарного содержания $\text{NO}+\text{NO}_2$ в воздухе NO_2 предварительно восстанавливают до NO . Газоанализаторы для определения оксидов азота обычно бывают двух типов: одно- и двухкамерные (рис. VI.2). В однокамерном газоанализаторе определение NO и NO_2 происходит в два цикла: в первом цикле определяется NO , во втором цикле в газе, пропущенном через каталитический конвертор, определяется сумма оксидов. По разности измерений определяют NO_2 . При этом предполагается, что суммарная концентрация оксидов за время между циклами не изменяется. В случае, когда возможно быстрое изменение концентрации оксида азота в воздухе, например над автомобильными дорогами, целесообразнее использовать двухкамерную систему, позволяющую одновременно определять NO и NO_2 . Определению оксидов азота в воздухе могут мешать примеси нитратов и нитритов, но обычно их концентрация в атмосферном воздухе по сравнению с концентрацией $\text{NO}+\text{NO}_2$ незначительна и существенно не влияет на результаты анализа. Хемилюминесцентный газоанализатор 14Д фирмы «Termo-Electron» позволяет определять суммарное содержание оксидов азота с точностью $\pm 1\%$; предел обнаружения — $5 \cdot 10^{-8}\%$. Введя некоторые изменения в рассмотренный выше метод, можно применить его для анализа оксидов азота и азотной кислоты [529]. Содержание азотной кислоты определяют по разности результатов двух измерений содержания оксидов азота и азотной кислоты и содержания

лишь оксидов азота после удаления азотной кислоты. Азотную кислоту из воздушного потока удаляют с помощью нейлонового фильтра.

Удобство использования стандартных хемилюминесцентных газоанализаторов состоит и в простоте их модификации для анализа широкого набора соединений. Так, на основе газоанализатора фирмы «Termo-Electron» (модель 8А), предназначенного для определения оксида углерода, разработана методика анализа $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в воздухе [530]. Метод специфичен и позволяет определять $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в присутствии NO за счет использования модуляционной системы на оксиды углерода. Область определяемых концентраций $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в воздухе — $2 \cdot 10^{-7}$ — $10^{-5}\%$. Как уже отмечалось [528], в стандартных газоанализаторах на оксиды азота хемилюминесценция вызывается реакцией взаимодействия их с озоном. С использованием таких газоанализаторов возможно и решение обратной задачи: определение озона по его реакции с точно известным количеством оксида азота (метод газофазного титрования). Для определения озона можно использовать и реакцию его взаимодействия с этиленом, в результате которой наблюдается хемилюминесценция при $\lambda = 435$ нм. Однако неудобство этого метода состоит в поддержании строго постоянного расхода этилена.

Хемилюминесцентное определение SO_2 в воздухе описано в работе [525]. Оксид серы поглощают на фильтре раствором тетрахлормеркурата. При этом образуется дихлорсульфитомеркурат, растворимый в воде. При окислении полученного сульфитного комплекса перманганатом калия обнаруживается хемилюминесцентное свечение. Интенсивность хемилюминесценции зависит от концентрации SO_2 в смешивающихся растворах сульфитного комплекса и перманганата калия. Предел обнаружения SO_2 при пропускании через фильтр 1 м^3 воздуха — $0,03 \text{ мг/м}^3$. Присутствие в анализируемом воздухе озона не оказывает влияния на результат определения SO_2 .

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В последние десятилетия благодаря бурному развитию ядерной физики и вычислительной техники получили распространение ядерно-физические методы анализа объектов окружающей среды — методы активационного анализа элементного состава веществ, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской флуоресценции. Физические основы этих методов изложены в литературе [12, 532, 533]. Упомянем, что сущность активационного анализа заключается в облучении исследуемых веществ ионизирующим излучением (быстрыми и тепловыми нейтронами, γ -излучением, заряженными частицами) и в последующем анализе образующихся радионуклидов на спектрометрах ионизирующих излучений. Активационные методы анализа делятся на химические (с предварительной подготовкой образца к анали-

зу) и инструментальные (не разрушающие образец). Для экспрессного анализа нерадиоактивных микроэлементов в атмосферных аэрозолях применяют инструментальный вариант нейтронно-активационного анализа (НАА). Для массового многоэлементного анализа воздуха метод нейтронно-активационного анализа применяют пока еще редко, так как стоимость оборудования достаточно высока. Тем не менее высокая чувствительность НАА по сравнению с чувствительностью других физико-химических и физических методов определения микроэлементов (до $10^{-10}\%$) и возможность определения до 70 элементов делают метод НАА весьма перспективным.

При НАА-анализе атмосферных аэрозолей, отобранных на целлюлозный фильтр, подготовку пробы осуществляют следующим образом [533]. Фильтр разрезают на клинообразные части (с целью исключения неравномерного распределения аэрозолей на фильтре) и помещают на предметное стекло, предварительно смоченное очищенным ацетоном. После размягчения целлюлозы ацетоном фильтр складывают и помещают в полиэтиленовую капсулу для облучения. При отборе макрочастиц из воздуха на нейлоновые сетки [533] пробу вымывают дистиллированной водой в пластиковый сосуд. Воду декантируют через 28—48 ч и центрифугированием отделяют макрочастицы от оставшейся жидкости, высушивают 1—2 ч при 100°C и упаковывают в полиэтиленовую капсулу для облучения. Результаты определения методом НАА Sc, Cr, Fe, Co в дымовых факелах при отборе проб воздуха на импактор и на фильтры Петрянова приведены в работе [534].

Метод ЯМР иногда применяют для анализа органических примесей в воздухе. С развитием методов пульсирующей ЯМР-спектроскопии с Фурье-преобразованием чувствительность этого метода значительно увеличилась, что позволяет анализировать вещество на уровне микрограммов. ЯМР на протонах можно применить для определения в воздухе и в отработавших газах алкилзамещенных производных ПАУ [535]. Перед анализом желательно провести предварительную подготовку пробы с целью выделения этих соединений из смеси (хроматографическими методами) и концентрирования.

Методы рентгенофлуоресцентной спектроскопии нельзя отнести к ядерно-физическим, но следует отметить, что в ближайшие годы перспективное развитие для анализа аэрозольных фильтров может получить метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Метод позволяет зарегистрировать непосредственно на фильтре элементы с концентрацией до $10^{-6}\%$.

ДИСТАНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

При всех видах мониторинга загрязнения воздуха широкое применение получили дистанционные малоинерционные методы анализа [536—538]. Дистанционные методы, в отличие от кон-

тактных инструментальных и ручных методов, применяют тогда, когда необходимо получение правильной количественной характеристики сложной пространственно-временной структуры полей концентраций загрязняющих веществ, находящихся в газовой либо в аэрозольных формах. С появлением ядерных источников излучения, обладающих монохроматичностью, высокои спектральной мощностью и направленностью излучения, стало возможным развитие активных методов зондирования атмосферы даже на длинных горизонтальных трассах — до нескольких десятков километров в видимом, УФ- и ИК-диапазоне электромагнитного спектра.

Активные методы дистанционного зондирования делятся на абсорбционные, комбинационного рассеяния и резонансной флуоресценции. В зависимости от выбранного метода лазерного дистанционного зондирования и спектрального интервала можно обнаруживать в атмосфере такие газообразные соединения, как CO_2 , CH_4 , NH_3 , NO , NO_2 , H_2S , SO_2 , HF , Cl , F_2 . Проводятся работы по раздельному обнаружению аэрозолей сульфатов, карбонатов, нитратов, сажи и их элементному анализу (Zn , Fe , Ni , Cu и др.). Дистанционные системы на основе CO_2 -лазера могут быть использованы для обнаружения в атмосферном воздухе большого числа органических соединений — бензола, ацетонитрила, этилмеркаптана, нитроглицерина, циклогексана, этилацетата, фурана, динитроэтиленгликоля, метанола, метилсульфоксида и др. Работы по указанным ингредиентам еще не получили завершения. Дистанционные методы количественного анализа загрязнений воздуха обладают высокой чувствительностью, однако пределы обнаружения для дистанционных систем в зависимости от природы измеряемого ингредиента, мешающего влияния примесей по трассе и метода зондирования могут быть от 10^{-4} до $10^{-8}\%$ [536—539].

ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Показана принципиальная возможность использования Оже-спектроскопии для целей качественного и количественного анализа микропримесей в воздухе [540]. Высокое разрешение наряду с достаточно низкими пределами обнаружения позволяют использовать этот метод для анализа объектов окружающей среды. Однако высокая стоимость оборудования пока ограничивает широкое применение методов. Методом Оже-спектроскопии удастся определять CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , Ag в воздухе с пределами обнаружения 0,095; 0,024; 0,036; 0,07; 0,012% соответственно.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

При анализе следовых количеств примесей в воздухе применение каждого из рассмотренных инструментальных методов спектрального анализа не всегда позволяет корректно провести

качественное и количественное определение максимально большого числа загрязняющих ингредиентов ввиду их многочисленности и взаимного мешающего влияния. Поэтому часто необходимо совместное использование различных физико-химических методов: газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией (см. гл. V), УФ-спектроскопией, атомно-абсорбционной и эмиссионной спектроскопией, ЯМР; высокоэффективной жидкостной хроматографии с ИК-спектроскопией, УФ-спектроскопией, атомно-абсорбционной спектроскопией и т. д. Таким путем были решены многие ранее неразрешимые задачи. Приведем некоторые примеры.

Определение ароматических углеводородов в воздухе проводят методом капиллярной газожидкостной хроматографии в сочетании с УФ-детектированием [541]. Газофазный УФ-детектор с кюветой вместимостью 50 мкл и с переменной длиной волны пригоден для детектирования ароматических углеводородов в сложных смесях после разделения их на стеклянных капиллярных колонках большого диаметра (0,7 мм). Применяют колонки и диаметром 0,25 мм, но при этом снижается чувствительность метода. Предел обнаружения по нафталину при $\lambda=212$ нм составляет 300 нг.

В случае определения в воздухе металлоорганических соединений, таких, как алкильные производные свинца (тетраметил-, диметилдиэтил-, метилтриэтил- и тетраэтилсвинец) [542], триметилмышьяка, диметилселена и тетраметилолова [543], комплексов хрома с трифторацетилацетоном (ТФА) и т. д., сочетание газожидкостной хроматографии с атомно-абсорбционным детектированием позволяет определять низкие концентрации этих токсичных соединений. Алкильные соединения свинца, мышьяка, селена и олова улавливают из воздуха методом конденсации при низких температурах, тогда как соединения хрома отбирают на фильтр. После разделения металлоорганических соединений методом ГЖХ определяют концентрацию металлов методом ААС. Пределы обнаружения для Pb — 40 нг (для всех алкильных соединений), As — 5 нг, Se — 7 нг и Sn — 12 нг.

Около 12 элементов (в том числе Cl, Br, I, S и P) в попадающих в воздух пестицидах и инсектицидах можно определить с помощью комбинации метода ГЖХ и микроволнового плазменного детектора [545]. Предел обнаружения элементов — до 1 мг/м³. Эффективная система для идентификации 55 токсичных веществ в экстрактах проб объектов окружающей среды разработана на базе ГЖХ и ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием [546]. Такой способ позволяет идентифицировать алифатические и ароматические соединения, содержащие карбонильные или другие оксигенированные функциональные группы, а также алкилгалогены и ароматические углеводороды. Для идентификации сложных смесей органических соединений в воздухе предназначен прибор, сочетающий ГЖХ, спектрометры ЯМР и ИК [547]. Если применять спектрометры ЯМР

без Фурье-преобразования и ЭВМ, количественный анализ можно проводить только при 5%-ном содержании в пробе анализируемого органического соединения.

Глава VII

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА

В последние годы электрохимические методы несколько утратили свое былое значение для определения атмосферных загрязнений. Это обусловлено прежде всего тем, что получили развитие такие физико-химические методы, как газовая хроматография, атомно-абсорбционная и плазменная эмиссионная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, нейтронный активационный метод анализа, высокоэффективная жидкостная хроматография, хемилюминесцентные и флуоресцентные методы, и т. д. Меньшая чувствительность, а иногда и селективность, сложность идентификации определяемых соединений в смесях, значительное мешающее влияние примесей ограничивают применение электрохимических методов исследователями, изучающими загрязнения атмосферного воздуха. Вместе с тем технические достижения, сравнительная дешевизна и простота приборов, удобство их эксплуатации позволяют успешно применять электрохимические методы на практике. Особенно широкое применение электрохимические методы нашли при систематическом контроле состояния атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны в лабораториях АЭС, в заводских лабораториях и лабораториях сети наблюдения и контроля загрязнений природной среды Государственного комитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды. С целью автоматизации процессов измерения созданы различные газоанализаторы с электрохимическим детектированием. Перспективным становится создание аналитических приборов, сочетающих предварительное разделение сложных химических смесей и последующее электрохимическое детектирование индивидуальных соединений.

Рассмотрим наиболее применяемые для анализа атмосферных загрязнений электрохимические методы: вольтамперометрию; кондуктометрию, кулонометрию, потенциометрию.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ (ПОЛЯРОГРАФИЯ)

Методы электрохимического анализа различают по типу индикаторного электрода и виду поляризующего напряжения. При использовании ртутного капаящего электрода (РКЭ)

электрохимический метод следует называть полярографическим, тогда как при использовании любых других электродов целесообразно вводить более общий термин — вольтамперометрия. С момента возникновения в 1922 г. [548] полярографический метод претерпел значительные модификации, хотя его сущность — зависимость силы тока от приложенного напряжения — не изменилась.

Основы полярографического метода так часто излагались в литературе, что в настоящей главе нет необходимости подробно останавливаться на них. Следует лишь отметить, что классическая полярография, основанная на поляризации ртутного каплюющего электрода постоянным, обычно линейно изменяющимся напряжением и регистрации среднего за период капания тока, остается до сих пор наиболее распространенным методом из-за относительной простоты аппаратуры, надежности и хорошей воспроизводимости результатов, относительно малой зависимости чувствительности от обратимости химической реакции и сопротивления электролита и т. д. Предел обнаружения — 10^{-5} — 10^{-6} моль/л. Если при анализе микропримесей в воздухе необходимы более низкие пределы обнаружения, применяют переменноточковую или импульсную полярографию (до 10^{-7} — 10^{-8} моль/л) и инверсионную вольтамперометрию, позволяющую определять следовые количества веществ на уровне 10^{-9} — 10^{-10} моль/л.

Количественный анализ воздуха заключается в определении концентрации анализируемого вещества в растворе и последующем ее пересчете на содержание в отобранном объеме воздуха. Определение концентрации деполяризатора проводят одним из трех методов [10, 11, 549, 550]: методом градуировочных кривых, методом стандартных растворов, методом добавок.

При серийных анализах с учетом особенностей отбора проб воздуха следует рекомендовать метод добавок, так как он оказывается менее трудоемким из-за отсутствия необходимости строгого соблюдения температурного режима электрохимической ячейки. Метод добавок заключается в том, что последовательно получают полярограммы исследуемой пробы и той же пробы с добавлением стандартного раствора индивидуального определяемого вещества (желательно, чтобы при этом высота волны возросла приблизительно вдвое по отношению к высоте волны исследуемой пробы). Концентрацию определяемого вещества вычисляют по формуле

$$c = \frac{c_d h_n V_n V_d'}{(h_d - h_n)(V_d + V_d')}$$

где c_d — концентрация определяемого вещества в растворе, добавленном в пробу, мкг/мл; h_n — высота волны на полярограмме исследуемой пробы, мм; V_n — общий объем исследуемой пробы, мл; V_d' — объем добавленного раствора определяемого вещества, мл; h_d — суммарная высота волны на полярограмме раствора с введенной добавкой, мм; V_d — объем исследуемого раствора с введенной добавкой, мл.

При точном определении следовых количеств ингредиентов, загрязняющих атмосферный воздух, требуется тщательное исполнение эксперимента — удаление кислорода* и диоксида углерода из электролизера, введение в пробу поверхностно-активных веществ, подбор скорости вытекания ртутной капли, термостатирование электролизера и т. д. Кроме того, необходимо учитывать некоторые особенности полярографируемой пробы — кислотность, растворимость, мешающее влияние примесей и т. д.

Анализ литературных данных показывает, что электрохимические методы чаще применяют при определении в воздухе веществ неорганической природы, чем органической. Вместе с тем число определяемых в воздухе органических соединений увеличивается с каждым годом, хотя в отдельных случаях исследования носят экзотический характер (например, определение полиароматических углеводов методом импульсной вольтамперометрии, см. ниже). В СССР разработаны технические условия и методические указания на полярографические методы определения в воздухе рабочей зоны 15 органических соединений (табл. VII.1) [551].

Методики определения других органических соединений вольтамперометрическими методами изложены в оригинальных работах многочисленных авторов. К ним относится и работа по определению следовых количеств паров гидразинов (гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина) [552]. Гидразин и его производные применяют как компоненты ракетных топлив, а также широко используют как фунгициды и антиокислители. Для анализа этих соединений применяли трехэлектродную ячейку с золотым индикаторным электродом и платиновым электродом сравнения. Электрохимическая ячейка в сочетании с системой отбора проб воздуха и электронным блоком контроля и управления представляет собой портативный анализатор. Мешающее влияние O_2 , N_2 , CO_2 и CO , находящихся в атмосферном воздухе, отсутствовало. Предел обнаружения паров гидразинов — $0,02 \text{ мг/м}^3$.

Полярографические методы определения формальдегида, его производных и кротенового альдегида в воздухе описаны в работах [9, 552]. В качестве фонового электролита используют раствор $LiOH$ от 0,05 до 0,01 н. $E_{1/2}$ для формальдегида в метаноле — от $-1,5$ до $1,57$ В. Предел обнаружения формальдегида — $0,5 \text{ мкг/мл}$. Другие альдегиды, фенолы, амины, кетоны и эфиры определению формальдегида не мешают. Недостаток метода — необходимость проведения анализа сразу после отбора пробы воздуха.

Метод непрямой одноциклической вольтамперометрии применили для определения 5-метилбензол-1,2,3-триазола и его суль-

* Для переменноточковой или дифференциальной полярографии удаление кислорода не требуется.

Таблица VII.1. Органические соединения, определяемые в воздухе рабочей зоны

Соединение	Предел обнаружения, мг/м ³	Объем анализируемого воздуха, л	Соединение	Предел обнаружения, мг/м ³	Объем анализируемого воздуха, л
1-Аминантрахинон	0,5	30	α -Нафтохинон	0,0625	200
1,2-Диаминатрахинон	0,5	30	<i>n</i> -Нитрофенолят натрия	0,05	100
<i>o</i> -Аминофенол	0,2	100	<i>n</i> -Гидроксидифениламин	0,3	150
<i>o</i> -Анизидин	10,06	40	Хлорид <i>n</i> -фенетидина	0,025	200
<i>n</i> -Аминофенол	1,5	30	Хлорид 5-этоксидина	0,0625	200
<i>n</i> -Анизидин	0,025	100	1,2-Фенилентиазона		
Антрахинон	0,0625	200			
Бензохинон	0,0625	200			
α -Нафтол	0,12	50			
β -Нафтол	0,025	200			

фопроизводного [554]. В качестве фонового электролита использовали 1 М раствор КОН. Предел обнаружения для 5-метилбензо-1,2,3-триазола — 1 мкг/мл. Сульфопроизводное определяли методом потенциометрического титрования 0,01 М раствором NaOH в ацетоне.

Для определения микроконцентраций стирола в воздухе рекомендуется модифицированный полярографический метод [555], селективный для стирола и в 10—20 раз превышающий по чувствительности известные фотометрические методы. Стирол превращают в α -нитрозо- β -нитропроизводное действием HNO_2 и полярографируют на фоне пропионовой кислоты в интервале от —0,2 до —0,65 В относительно донной ртути. Предел обнаружения для стирола — 0,5—1 мкг/мл. Алифатические, ароматические и галогенуглеводороды, альдегиды, кетоны и эфиры не мешают определению.

Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии определяют акриламид [556] и полиароматические углеводороды (ПАУ) [557]. Содержащийся в воздухе в газообразной и аэрозольной форме акриламид эффективно концентрируется в поглотительном приборе с 15 мл дистиллированной воды. Отбирают около 30 л воздуха со скоростью 1,75 л/мин. Предел обнаружения для акролеина — 0,2 мг/м³.

Анодные вольтамперометрические характеристики измерены для 11 полициклических углеводородов, в том числе для бенз[*a*]пирена в ацетонитриле и в сульфолане, содержащем в качестве фонового электролита 0,1 М раствор тетрабутиламмония гексафторфосфата. В стационарном режиме лучше использовать стеклотрулеродный электрод, чем платиновый. Эту методику не следует рекомендовать для внедрения в практику серийных анализов, так как она только иллюстрирует возможности дифференциальной импульсной вольтамперометрии, но не может быть лучше по селективности, чувствительности и

трудоемкости общепринятых спектрально-люминесцентной и хроматографических методик определения ПАУ.

В некоторых случаях определение газов или их оксидов осуществляют в автоматическом режиме. Газоанализаторы для определения оксидов азота, работающие на электрохимическом принципе, описаны в работах [558—560]. Определению оксидов азота NO и NO_2 на уровне 1 мг/м^3 не мешают примеси в воздухе аммиака, нитрометана, нитробензола, анилина, диоксида углерода и паров воды, однако эти газоанализаторы менее чувствительны по сравнению с хемилюминесцентными газоанализаторами, позволяющими определять оксиды азота на уровне $0,1 \text{ мг/м}^3$. Анализатор паров аммиака [561] работает в непрерывном режиме при прокачивании 60 л/ч атмосферного воздуха через электрохимическую ячейку с двумя электродами из серебра и платины, разделенную пористым кварцевым цилиндром. Предел обнаружения паров аммиака — $0,15 \text{ мг/м}^3$.

Метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии применяют при определении диоксида серы [562]. Диоксид серы собирают на фильтре, смоченном $0,5 \text{ мл } 0,01 \text{ М}$ раствора NaOH . Затем фильтр промывается $0,01 \text{ М}$ раствором NaOH и общий объем смыва доводят до 3 мл . Смыв ($2,5 \text{ мл}$) помещают в электрохимическую ячейку, удаляют кислород и обрабатывают $0,5 \text{ мл } 5 \text{ М}$ раствора HCl или H_2SO_4 . Вольтамперограмму записывают в области $-0,1 \div -0,45 \text{ В}$. Предел обнаружения SO_2 — $0,01 \text{ мкг/м}^3$. Чувствительность этого метода выше чувствительности других известных методов определения диоксида серы.

Стало уже традиционным определение металлов в воздухе рабочей зоны электрохимическими методами. Для некоторых металлов (Ni , Pb , Zn) определены технические условия на методы их определения [551]. В других случаях исследователи пользуются оригинальными методами, а при определении металлов в атмосферном воздухе — более чувствительными методами (инверсионная вольтамперометрия, атомно-абсорбционная и ВИП-спектроскопия и т. д.).

Для определения ртути в воздухе разработано несколько вольтамперометрических методик [563, 564]. Тэдиа [563], применяя стеклоглеродный электрод в инверсионном варианте метода, добился предела обнаружения ртути до 10 мкг/м^3 . При этом воздух пропускают 2 ч со скоростью 2 л/мин через 50 мл раствора $0,2 \text{ М}$ по KMnO_4 и 10% -ного по H_2SO_4 . Поглотительный раствор после восстановления хлоридом гидроксиламмония выдерживают 1 ч до полного растворения ртути и затем проводят измерение. Метод инверсионной вольтамперометрии [564] позволяет добиться еще больших успехов. Анализируемый воздух пропускают через патрон с фильтром и поглотительный раствор с I_2 и KI ($2,5 \text{ г}$ возогнанного иода и 150 г иодида калия). Чтобы устранить мешающее влияние примеси меди, съемку вольтамперной кривой рекомендуется проводить с использо-

ванием приема остановки потенциала в максимуме тока электро растворения меди. Предел обнаружения ионов Hg^{2+} в растворе — 3 нг/мл.

Метод инверсионной вольтамперометрии применяют и для определения в пробах воздуха хлоридов, бромидов и свинца [565]. Анализируемый воздух прокачивают через мембранный фильтр (диаметр пор 1 мкм), а затем фильтр переносят на 1 ч в бомбу с 20 мл 1 М раствора HNO_3 , находящимся при температуре 100°C. Оставшиеся в растворе твердые частицы отделяют центрифугированием. Хлориды и бромиды определяют при катодной развертке потенциала, а Pb — при анодной. Все три элемента могут быть определены в течение 20 мин после подготовки образца к анализу.

Более распространенная методика определения свинца в воздухе описана в монографии [2]. Анализируемый воздух пропускают через бумажный фильтр 8 мин со скоростью 25 л/мин. Для извлечения свинца фильтр выдерживают 20 мин в 100 мл 10%-ной азотной кислоты на водяной бане. Фильтрат и промывную воду выпаривают досуха на водяной бане, а остаток переводят в раствор нагреванием с 5 мл 1 н. раствора NaOH. Затем добавляют 0,2 мл 0,1%-ного раствора желатина и доводят объем раствора до 10 мл, из которых 5 мл переносят в электрохимическую ячейку. Для удаления кислорода через ячейку пропускают 3—4 мин слабый поток водорода и полярографируют в интервале от 0,5 до —1,0 В относительно насыщенного каломельного электрода. Предел обнаружения свинца — 0,01 мг/м³.

Необходимо упомянуть о методе переменного тока полярографии на второй гармонике, основанной на измерении гармонической составляющей переменного тока электрохимической ячейки. Истергельт [566] использовал измерение второй гармоники при определении таких металлов, как Hg, Cu, Cd, Ni, Zn, Fe, Mn, Sn, Cr и V. Для этого пробы воздуха собирают на стекловолокнистом фильтре, который обрабатывают царской водкой, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O или концентрированным водным раствором аммиака до полного растворения определяемых металлов. После этого растворы упаривают досуха и остаток растворяют в электролите — 0,1 М растворе ацетата аммония. Удаление кислорода из ячейки не обязательно. Для измерений используют ртутный капельный электрод. Следует принимать во внимание, что в области определений от —0,02 до —0,1 В мешающее влияние на количественное определение металлов оказывают ионы хлора.

Методики полярографического определения Cu, Ni, Fe, Co, Se, Sn, Cd и Zn в воздухе рабочей зоны приведены также в работах [10, 11]. Предел обнаружения Co, Ni, Se и Cd составляет 0,01—0,05 мкг/м³, Fe, Cu и Zn — 0,6—1 мкг/м³, Sn — 1—10 мкг/м³, в зависимости от содержания в пробе мешающих примесей.

Для литейных производств представляет интерес переменноточковый полярографический метод анализа производственных проб воздуха на содержание в них титана и никеля [567]. Титан определяют на фоне 0,5 М раствора H_2SO_4 при $\text{pH}=3-4$ в присутствии 100-кратных количеств ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Ni^{2+} , а никель — на аммиачно-пиридиновом фоне при $\text{pH}=8$. Предел обнаружения Ti^{4+} — 1 мкг/мл.

Полярографическое определение твердых солей (хлорита магния) в воздухе описано в работе [568]. Гексагидрат хлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — активное начало широко применяемого дефолианта и десиканта ХМД-58. В основу методики положена способность комплексов титана с органическими дикарбоновыми кислотами катализировать восстановление ионов ClO_3^- на ртутном каплюющем электроде. Образующаяся при этом система Ti^{IV} — щавелевая кислота — ClO_3^- позволяет сдвинуть нижнюю границу определяемых концентраций ионов ClO_3^- на несколько порядков, и таким образом предел обнаружения хлорита магния в воздухе снижается до 0,5 мг/м³. Пробу воздуха отбирают 10 мин со скоростью 10 л/мин через фильтр АФА-В-18. Фильтр обрабатывают 10 мл 0,5 М щавелевой кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл, в которую предварительно вносят 1 мл $2,5 \cdot 10^{-2}$ М раствора TiOSO_4 и 2 мл 4 М серной кислоты. Затем объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и проводят полярографическое измерение.

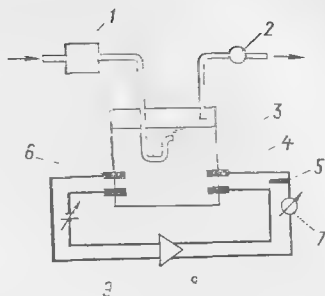
КОНДУКТОМЕТРИЯ

Сущность метода заключается в измерении электропроводности анализируемого раствора. Электропроводность раствора обеспечивается ионами веществ, способных диссоциировать в определенных условиях, и зависит от концентрации ионов в растворе и их подвижности. Техническая простота метода позволяет рекомендовать его даже для небольших лабораторий санитарно-химического профиля.

В последние годы исследователи все чаще переходят к приемам автоматического измерения электропроводности в электрохимической ячейке. В этом случае кондуктометрический метод анализа основывается на прямой зависимости электропроводности от концентрации вещества. Разработанные на кондуктометрическом принципе газоанализаторы применяют для определения оксидов газов, серосодержащих соединений, галогенов и галогеноводородов. Для определения оксидов фосфора в воздушной среде предприятий фосфорной промышленности применяют автоматическую кондуктометрическую установку [569]. Принцип работы газоанализатора основан на поглощении оксидов фосфора водой при пропускании исследуемого воздуха через орошаемую водой фильтрующую перегородку из пропиленовых волокон. При этом фосфорный ангидрид обра-

Рис. VII.1. Принципиальная схема установки для определения диоксида серы кондуктометрическим методом [538]:

1 — селективный фильтр; 2 — насос; 3 — электролит (0,1 М КВг и 2 М H_2SO_4); 4 — генераторный электрод; 5 — вспомогательный электрод; 6 — индикаторный электрод; 7 — микроамперметр; 8 — усилитель; 9 — эталонное напряжение.



зует фосфорную кислоту, а низшие оксиды в присутствии перманганата калия также окисляются до фосфорной кислоты, которая диссоциирует в водном растворе. Электропроводность растворов в измерительной ячейке определяют с помощью двух платиновых электродов.

Одновременное кондуктометрическое определение углерода и серы в пыли разработано Мэлиссом и др. [570]. Определение проводят путем продувания пробы воздуха через печь при 1250°C в потоке инертного газа. Газовый поток после сгорания пропускают через два поглотительных раствора: 2 М H_2SO_4 для поглощения SO_2 и 0,04 н. раствор NaOH для поглощения диоксида углерода. В зависимости от методики определения и мешающих факторов предел обнаружения кондуктометрического метода по диоксиду серы может находиться в области от 0,005 до 1 мг/м³. Однако серийные кондуктометрические газоанализаторы диоксида серы имеют предел обнаружения 0,02—0,05 мг/м³. Опишем принцип действия такого газоанализатора (рис. VII.1). Анализируемый воздух пропускают через раствор, содержащий серную кислоту, бромид калия и некоторое количество брома. Содержащийся в воздухе диоксид серы в присутствии брома окисляется по реакции



В ячейке используют два электрода: платиновый и серебряный, покрытый тонким слоем бромида серебра. Разность потенциалов между электродами подчиняется закону Нернста:

$$E = E_0 + (RT/4F) \ln ([\text{Br}_2]/[\text{Br}^-])$$

где E_0 — постоянная разность потенциалов; R — газовая постоянная; F — постоянная Фарадея.

Значение E сравнивают со значением эталонного (V_0) напряжения и по разности между ними осуществляют контроль за изменением тока, проходящего через раствор, т. е. за изменением электропроводности раствора при электролизе:



Увеличение расхода брома за счет реакции с SO_2 приводит к увеличению тока в электрохимической цепи, что, в свою оче-

редь, повышает выход брома, образующегося при электролизе.

Описанный метод не является селективным, но применение весьма простых фильтров (например, нагреваемой серебряной проволоки) позволяет устранить мешающее влияние озона, оксидов азота и сероводорода.

КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия в обоих вариантах — потенциостатическом и амперостатическом (кулонометрическое титрование) — беззатонный электрохимический метод сравнительно высокой точности и чувствительности. В общем случае метод основан на определении количества электричества, необходимого для осуществления электрохимического процесса выделения на электроде или образования в электролите вещества, по которому проводят анализ исследуемой пробы. Кулонометрическое определение загрязняющих воздух ингредиентов чаще проводят в автоматическом режиме и реже — в лабораторных условиях (при определении сложных органических соединений).

Кулонометрические газоанализаторы являются наиболее эффективными из всех газоанализаторов, работающих на электрохимическом принципе, и позволяют определять в воздухе такие ингредиенты, как SO_2 , HCl , Cl_2 , HF , O_3 , HCN . В зависимости от конструкции электрохимической ячейки, электронной схемы и состава поглотительного раствора предел обнаружения по диоксиду серы колеблется от 10 до 100 мкг/м³ [558]. При этом, используя селективные ловушки при отборе проб воздуха, можно снизить мешающее влияние O_3 , NO_2 , H_2S и Cl_2 .

Контроль за содержанием молекулярного хлора и его поступлением в атмосферу выполняют кулонометрическим газоанализатором, в котором в качестве газа-носителя используют азот или воздух, очищенные от примесей пемзой, пропитанной H_2SO_4 , прокаленным CaCl_2 и NaOH [572]. Метод был опробован при анализе парогазовой смеси дефолианта хлората кальция, которую подавали со скоростью 5—25 л/ч в напорную склянку, содержащую HCl (1 : 3). Выделившийся в результате химической реакции хлор поступал в ячейки и восстанавливался на рабочем электроде. Содержание хлора определяли в области концентраций от 0,02—0,03 до 22—24 мг/м³.

Байли и др. [573] разработали методику определения хлорида водорода во влажном воздухе. Воздух пропускали через стеклянную трубку из пирекса (1 м×1 мм в. д.), покрытую NaNO_3 . После пропускания 50—100 л анализируемого воздуха трубку промывали дистиллированной водой и порцию раствора анализировали методом микрокулонометрии с использованием серебряных электродов. В качестве титранта применяли раствор, содержащий ионы Ag^+ . Предел обнаружения для хлора — 0,01 мкг/мл.

Потенциометрический метод основан на определении изменения потенциала электрода, реагирующего на изменение концентрации ионов в исследуемом растворе. Потенциал электрода зависит и от типа электрода, выбор которого определяется областью применения потенциометрического титрования. Первоначально анализ заключался в получении кривых потенциометрического титрования, которые адекватно отражали процесс нейтрализации либо осаждения при больших концентрациях определяемых ионов. Затем потенциометрический метод получил новое развитие в направлении автоматизации измерений и обработки данных титрования с помощью ЭВМ. Применение методики накопления анализируемых элементов на пленочном ртутном электроде при заданном потенциале позволило резко снизить их предел обнаружения. Потенциометрический метод применяют для определения оксидов углерода, серы, аммиака, сероводорода, меркаптана, электроактивных элементов и галогенид-ионов.

Определение CO_2 потенциометрическим методом основано на корреляции между значением pH растворов в электрохимической ячейке и $\lg c_{\text{CO}_2}$. По одной из методик [574] смешивают анализируемый воздух с поглотительным водным раствором 1 М NaHCO_3 и 0,099 М KCl . По измеренному значению pH концентрацию CO_2 (в мг/л) определяют по формуле

$$\lg c_{\text{CO}_2} = 8,516 - 1,071\text{pH}$$

Теоретические расчеты и эксперимент подтверждают приведенную зависимость только для значений давлений CO_2 в области 0,02—760 торр.

Значительно расширило возможности потенциометрического метода применение в качестве индикаторного электрода ион-селективных электродов (ИСЭ). Опубликован ряд монографий и оригинальных работ по теории селективности мембранных электродов [575—576], применению и практике работы с ИСЭ (в том числе для потенциометрического титрования в автоматическом режиме с использованием ЭВМ) и их конструкции [577, 578]. Выпускается большее число ИСЭ, технические характеристики которых приведены в [549, 575, 578]. Простота аппаратного исполнения, высокая селективность к неорганическим и органическим ионам позволяют широко применять ИСЭ для анализа объектов окружающей среды. Среди определяемых в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны ингрдиентов — галогенид-ионы, аммиак, цианид-ионы, нитрат-ионы, оксид и диоксид азота, диоксид серы, сероводород и др. Предел обнаружения галогенид-ионов в воздухе находится на уровне 0,1 мкг/м³. При определении галогенид-ионов анализируемый воздух пропускают через спиралевидный поглотитель из стекла (1 м×2,5 мм в. д.), покрытый изнутри тонким слоем

Na_2CO_3 , либо через стекловолоконный фильтр. При определении хлорид- и бромид-ионов фильтр промывают HNO_3 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и потенциометрически титруют экстракт 0,01 н. раствором AgNO_3 . При определении фторид-иона в качестве поглотительного раствора можно применять смесь уксусной кислоты, хлорида натрия и цитрата натрия. Измерение фторид-селективным электродом следует проводить при $\text{pH}=5\text{--}5,5$, устанавливаемом добавлением в поглотительный раствор NaOH .

Возможности потенциометрического метода иллюстрируют Оум и др. [579], сопоставляя потенциометрическую и ионохроматографическую методики одновременного определения фтора в газообразной и аэрозольной формах, генерируемых предприятием алюминиевой промышленности. Фтор в аэрозольной форме собирают на стекловолоконном фильтре, а в газообразной — путем пропускания воздуха (от 80 до 100 м³) через 1 л 2%-ного раствора NaOH . Фильтр обрабатывают 200 мл 2%-ного раствора NaOH , а затем объем экстракта доводят до 400 мл. Полученный экстракт (10 мл) смешивают с 10 мл буферного раствора и анализируют фторид-селективным электродом с мембраной из трифторид-лантана, имеющим мостиковый электрод сравнения из галогенида серебра, заполненный 3 М раствором KCl . Для заполнения мостика применяют 10%-ный раствор KNO_3 . Если концентрация алюминия в анализируемом воздухе оказывается выше 20 мг/м³, раствор образца разбавляют. Результаты измерений показывают, что потенциометрический метод оказался менее дорогим при затратах времени на один анализ в 5 раз меньше по сравнению с методом ионной хроматографии.

При определении в дымовых газах иода [580] анализируемый воздух пропускают через 0,1 н. раствор NaOH . При добавлении 1,5 н. раствора NaClO образуется иодат-ион, который восстанавливается сульфатом гидразина до иодит-иона. Иодид-ионы измеряют I^- -селективным электродом. Присутствующие в растворе ионы брома и хлора определению иода не мешают.

Предел обнаружения аммиака в атмосферном воздухе составляет 0,01—0,05 мкг/м³ [581]. При определении аммиака воздух пропускают через вертикальную трубку, покрытую изнутри 1,5%-ным раствором щавелевой кислоты. После аспирации (до 24 ч) трубку промывают 0,1 М раствором NaOH и оп-

Таблица VII.2. Примеси, мешающие определению ионов методом ИСЭ

Определяемый ион	Мешающий ион	Определяемый ион	Мешающий ион
CH_3COO^- I^- F^-	Большинство ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} Al^{3+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Mo^{6+} , OH^-	NO_3^- HPO_4^{2-} Ca^{2+}	Cl^- , F^- , HCO_3^- I^- , Cl^- Na^+ , Mg^{2+}

ределяют концентрацию аммиака NH_3 -селективным электродом. Ионы NH_4^+ практически не мешают определению аммиака.

Оксид и диоксид азота определяют путем пропускания анализируемого воздуха через 0,01 М раствор NaOH [582]. При этом окисление и адсорбция при комнатной температуре заканчиваются через 6 ч. Окисление образовавшегося нитрит-иона до нитрат-иона осуществляют с помощью PbO_2 в подкисленном растворе Na_2SO_4 . Концентрацию нитрат-ионов измеряют NO_3^- -селективным электродом. Предел обнаружения диоксида азота (через нитрат-ион) — 150 мг/м^3 .

Нитраты в аэрозольной форме отбирают на бумажный либо на стекловолоконный фильтр [583]. Экстракцию проводят ультразвуком в дистиллированной воде, а анализ — NO_3^- -селективным электродом. Предел обнаружения ниже 0,1 мг/м^3 .

Сероводород определяют с помощью S^{2-} -селективного электрода. Анализируемый воздух пропускают через поглотительный раствор (0,1 М NaOH — 20% глицерина — 0,01 М ЭДТА — 1% L-аскорбиновой кислоты) и потенциометрически определяют на уровне 0,03 мг/м^3 . Можно упомянуть о потенциометрической методике определения алифатических хлорированных углеводородов [2]. Содержащийся в углеводороде хлор отщепляют металлическим натрием, а затем превращают его в хлорид-ион. Содержание хлорид-иона определяют серебряным электродом, покрытым хлоридом серебра. Предел обнаружения — 1–2 мг/м^3 .

Необходимо помнить, что применение ион-селективных электродов требует особой тщательности в оценке мешающих примесей. Некоторые данные по мешающему влиянию примесей без учета допустимых соотношений или коэффициентов селективности приведены в табл. VII.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уорк К., Уорнер С. М. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. Пер. с англ./Под ред. Е. Н. Тевяровского. М., Мир, 1980.
2. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Пер. с нем./Под ред. А. П. Коузова. Л., Химия, 1980.
3. Thain W. Monitoring toxic gases in the atmosphere for hygiene and pollution control. Oxford, England. Pergamon Press, 1980.
4. Samfield M. — Energy Sources, 1977, v. 3, N 2, p. 111.
5. Graedel T. E. Chemical compounds in the atmosphere. New York Acad. Press, 1978.
6. Предельно допустимые концентрации и ориентировочные безопасные уровни воздействия вредных веществ в объектах внешней среды. Нормативные материалы. Северодонецк, ВНИИТБХП, 1978.
7. Технические условия и методические указания на методы определения вредных веществ в воздухе. Аннотированный указатель. Северодонецк, ВНИИТБХП, 1981.
8. Методы оценки производственной среды промышленных предприятий. Сборник./Под ред. Н. Ф. Измерова и Ю. Г. Широкова. М., Медицина, 1980.
9. Chemical Hazards in the Workplace. Measurement and Control. (ASS Symp. Ser. 149)/Ed. C. Gangadhar., Washington, 1981.

10. *Муравьева С. И. и др.* Санитарно-химический контроль воздуха химических предприятий. М., Медицина, 1982.
11. *Манита М. Д. и др.* Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест. М., Медицина, 1980.
12. *Fox D. L., Jeffries H. E.* — *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, N 5, p. 1.
13. *Wilson M. L.* — *Amer. Lab.*, 1980, v. 12, N 2, p. 37.
14. Хроматографический анализ окружающей среды. Пер. с англ./Под ред. В. Г. Березкина. М., Химия, 1979.
15. *Другов Ю. С., Березкин В. Г.* Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М., Химия, 1981.
16. *Жуховицкий А. А. и др.* — *Зав. лаб.*, 1982, т. 48, № 2, с. 20.
17. *Ярым-Агаева Н. Т.* — *Гигиена труда и профзаболевания*, 1979, № 3, с. 52.
18. *Пинигина И. А.* — *Гигиена и санитария*, 1980, № 8, с. 34.
19. *Другов Ю. С.* — *Зав. лаб.*, 1982, т. 48, с. 16.
20. *Crisp S.* — *Ann. occup. Hyg.*, 1980, v. 23, N 5, p. 47.
21. *Novak J., Golias J.* — *Chem. listy*, 1981, v. 75, N 8, p. 802.
22. ГОСТ 12.1.005—76. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования. М., Стандарты, 1976.
23. ГОСТ 12.1.016—79. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ. М., Стандарты, 1979.
24. *Berg S. e. a.* — *J. Chromatogr. Sci.*, 1980, v. 18, N 4, p. 171.
25. Пат. 55-7173, 1980 г. (Япония).
26. *Gordon S. J., Meeks S. A.* — *AIChE Symp. Ser.*, 1977, v. 73, N 165, p. 84.
27. *Савельев В. А. и др.* — *Зав. лаб.*, 1980, т. 46, № 7, с. 600.
28. *Polacek J. C., Bullin J. A.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1978, v. 12, N 6, p. 708.
29. *Grob R. L., Kaiser M. A.* *Environmental Problem solving using gas and liquid Chromatography.* Amsterdam e. a., Elsevier Sci. Publ., 1982.
30. *Henry J. G., Gehr R.* — *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 1980, v. 52, N 10, p. 2523.
31. *Перегуд Е. А.* Химический анализ воздуха. Л., Химия, 1976.
32. *Wrzeski L.* — *Ocht. powietrza (PRL)*, 1974, v. 8, N 3, p. 86.
33. *Березкин В. Г. и др.* Хроматораспределительный метод. М., Наука, 1976.
34. *Другов Ю. С., Горячев Н. С.* — *ЖАХ*, 1981, т. 36, № 2, с. 371.
35. *Другов Ю. С., Березкин В. Г.* — *Усп. хим.*, 1979, т. 48, № 10, с. 1884.
36. *Vierkorn R. B. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1979, v. 186, N 1, p. 219.
37. *Lepsi P.* — *Chem. prüm.*, 1977, v. 27, N 8, p. 411.
38. *Mortimore J. C. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1979, v. 172, N 2, p. 249.
39. *Funazo K. e. a.* — *Anal. Lett.*, 1978, v. A11, N 8, p. 661.
40. *Greving J. E. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1978, v. 148, N 2, p. 389.
41. *Smallwood A. W.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, N 2, p. 151.
42. *Williams K. E., Mazur J. F.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, v. 41, N 1, p. 1.
43. *Wathne Bente M.* — *Analyst*, 1980, v. 105, N 1249, p. 400.
44. *Hoshika Y.* — *Gas a. Liquid Chem. Abstrs.*, 1981, v. 24, N 1, p. 34.
45. *Fisher R. L., Reiser R. W.* — *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, N 12, p. 1821.
46. *Bohm G. e. a.* — *Mikrochim. acta*, 1980, v. 1, N 5—6, p. 495.
47. *Heberer H., Bittersohl G.* — *Z. Chem.*, 1980, Bd. 20, N 10, S. 361.
48. *Romano S. J., Renner J. A.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1979, v. 40, N 8, p. 742.
49. *Ebell G. F. e. a.* — *Ann. occup. Hyg.*, 1980, v. 23, N 2, p. 185.
50. *Renberg L.* *Gas chromatographic determination of chlorphenols in environmental samples.* Stockholm, 1981.
51. *Applied Headspace Gas Chromatography*/Ed. B. Kolb. London, Heyden, 1980.
52. *Карлин И. П. и др.* — *Зав. лаб.*, 1979, т. 45, № 2, с. 107.
53. *Isao I., Takahiro Y.* — Пат. 53-26152, 1978 г. (Япония).
54. *Kalmen D. e. a.* — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, N 12, p. 1993.
55. *Goldberg A. B. e. a.* — *Atmos. Environ.*, 1981, v. 15, N 1, p. 11.

56. *Farwell S. O. e. a.* — *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, N 6, p. 609.
57. *Tyson B. J. e. a.* — *Geophys. Res. Lett.*, 1978, v. 5, N 5, p. 369.
58. *De Jonghe W. R. e. a.* — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, N 12, p. 1974.
59. *Вазин Е. В.* — В кн.: *Успехи хроматографии*. М., Наука, 1972, с. 262.
60. *Fukudo N. e. a.* — *Japan Analyst*, 1979, v. 28, N 9, p. 569.
61. *Radzink B. e. a.* — *Anal. chim. acta*, 1979, v. 105, N 2, p. 255.
62. *Popp P., Oppermann G.* — *J. Chromatogr.*, 1978, v. 148, N 1, p. 265.
63. *Seifert B. e. a.* — In: *Atmosphere Pollution*. Amsterdam, Elsevier Publ., 1978, p. 69.
64. *Vidal-Madjar C. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1981, v. 203, N 1, p. 247.
65. *Roy S. S., Singh K.* — *Z. anal. Chem.*, 1978, Bd. 292, N 3, S. 240.
66. *Waldman M., Vanecek M.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1978, v. 43, N 10, p. 2905.
67. *Березкин В. Г. и др.* — *ЖАХ*, 1982, т. 37, № 2, с. 319.
68. *Vanecek M., Waldman M.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1979, v. 44, N 2, p. 519.
69. *Melcher R. G. e. a.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, N 5, p. 349.
70. *Серпионова Е. Н.* *Промышленная адсорбция газов и паров*. М., Высшая школа, 1969.
71. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1971, v. 32, N 6, p. 404.
72. *Holzer G. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1977, v. 142, N 2, p. 755.
73. *Averill W., Purcell J. E.* — In: *29th Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Abstrs. Cleveland, Ohio, 1978, p. 441.
74. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* *Газоадсорбционная и жидкостная хроматография*. М., Химия, 1979.
75. *Такака Т.* — *J. Chromatogr.*, 1978, v. 153, N 1, p. 7.
76. *Скодынский К. И., Панина Л. И.* *Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии*. М., Наука, 1977.
77. *Дмитриев М. Т., Мищихин В. А.* — *Гигиена и санитария*, 1980, № 9, с. 66.
78. *Боева В. И. и др.* — *Хим. пром.*, 1979, № 8, с. 464.
79. *Dietrich M. W. e. a.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, N 5, p. 385.
80. *Melcher R. G., Caldecourt V. J.* — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, N 6, p. 875.
81. *Sillings W. N., Bidleman T. F.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1980, v. 14, N 6, p. 679.
82. *Hageman R. e. a.* — *Analisis*, 1978, v. 6, N 9, p. 401.
83. *Russel J. W.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1975, v. 9, N 13, p. 1175.
84. *Vidal-Madjar C. e. a.* — *J. Chromatogr. Sci.*, 1978, v. 16, N 5, p. 190.
85. *Russel J. W., Shadoff L. A.* — *J. Chromatogr.*, 1977, v. 34, N 2, p. 375.
86. *Шефреп В. Е. и др.* — *ЖАХ*, 1980, т. 35, № 9, с. 1813.
87. *Thomas T. C. e. a.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, v. 41, N 8, p. 599.
88. *Sydr R., Pietrzyk D. J.* — *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, N 13, p. 1842.
89. *Dockey P. V., Andren A. W.* — *Anal. chim. acta*, 1979, v. 110, N 1, p. 129.
90. *Andersson K. e. a.* — *Chemosphere*, 1981, v. 10, N 2, p. 137, 143.
91. *Hollod G. J., Eisenrich S. J.* — *Anal. chim. acta*, 1981, v. 124, N 1, p. 31.
92. *Woodrow J. E., Selber J. N.* — *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, N 7, p. 1229.
93. *Krost K. J. e. a.* — *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, N 4, p. 810.
94. *Simon C. J., Bidlemann T. F.* — *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, N 8, p. 1110.
95. *Vannucchi C., Berlincioni M.* — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, v. 41, N 5, p. 352.
96. *Selucky M. e. a.* — *J. Chromatogr.*, 1967, v. 28, N 2, p. 285.
97. *Комракова Е. А., Кузнецова Л. В.* — В кн.: *Санитарно-химические методы определения вредных веществ*. М., НИИ гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, 1981, с. 84.
98. *Альперович В. Я. и др.* — *Гигиена труда и профзаболевания*, 1980, № 6, с. 55.
99. *Mackay D. A., Hussein M. M.* — *J. Chromatogr.*, 1979, v. 176, N 3, p. 291.
100. *Pellizzari E. D. e. a.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1975, v. 9, N 6, p. 552, 556.
101. *Kuwata K. e. a.* — *Japan. Anal.*, 1980, v. 29, N 3, p. 170.
102. *Gage J. C. e. a.* — *Ann. occup. Hyg.*, 1977, v. 20, N 4, p. 127.
103. *Иванюк Е. Г., Қолиевская Ю. А.* — *Зав. лаб.*, 1977, т. 43, № 2, с. 157.

104. Леонтьева С. А. и др. — ЖАХ, 1977, т. 32, № 8, с. 1638.
105. Riggie C. J. e. a. — In: 4th Toint Conf. Sens. Environ. Pollutants. New Orleans, 1977. Washington, 1978, p. 761.
106. Gilland J. C., Bright A. P. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, v. 41, N 6, p. 459.
107. Gold A. e. a. — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 13, p. 1839.
108. Yokouchi Y. e. a. — J. Chromatogr., 1979, v. 180, N 1, p. 133.
109. Wardencki W., Staszewski R. — Chem. anal. (PRL), 1980, v. 25, N 5, p. 841.
110. Willey M. A. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1977, v. 38, N 8, p. 358.
111. Black M. S. e. a. — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 7, p. 848.
112. Бахач О. С. и др. — Гигиена и санитария, 1978, № 11, с. 75.
113. Vasiredy S. e. a. — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 6, p. 868.
114. Langvardt P. W., Melcher R. G. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 4, p. 669.
115. Neubur E. e. a. — Mikrochim. acta, 1979, v. 2, N 1—2, p. 131.
116. Eickhoff W., Quecke C. — Umwelt, 1979, N 5, S. 375.
117. Tanaka J. e. a. — J. Japan. Soc. Air. Pollut., 1980, v. 15, N 8, p. 313.
118. Cadoff B. C., Taylor J. K. — Development of a solid sorption tube and analytical procedure for hydrogen cyanide in the Workplace Atmosphere. Nat. Bur. Stads. USA, NBSIR 76-998, 1976.
119. Crecelius E. A., Sanders R. W. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 8, p. 1310.
120. Rose V. E., Perkins J. L. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1982, v. 43, N 8, p. 605.
121. Averill W., Purcell J. E. — Chrom. Newsl., 1978, v. 6, N 1, p. 30.
122. West P. W. — Amer. Lab., 1980, v. 12, N 7, p. 35.
123. Пат. 52-106502, 1979 г. (Япония).
124. Пат. 4033720, 1977 г. (США).
125. Авт. свид. 693254, 1979 г. (СССР).
126. Березкин В. Г. и др. — Зав. лаб., 1981, т. 47, № 8, с. 18.
127. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М., Химия, 1980.
128. Greifer R., Taylor J. K. — In: Nat. Bur. Stads. USA NBSIR 75-977, 1976.
129. Williams K. E. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 6, p. 476.
130. Braun T., Farag A. B. — Anal. chim. acta, 1978, v. 99, N 1, p. 1.
131. Вольберг Н. Ш., Тульчинская З. Г. — В кн.: Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей природной среды. Труды межд. симпоз., Рига, 1978. Л., Гидрометеиздат, 1980, с. 227.
132. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 7, с. 1319.
133. Karasek F. W. e. a. — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 1, p. 82.
134. Robertson D. J. e. a. — J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1980, v. 30, N 3, p. 261.
135. Celman C. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 10, p. 926.
136. Прохорова Е. К. и др. — Научные работы ин-тов охраны труда ВЦСПС, 1977, вып. 107, с. 42.
137. Lee M. L., Wright R. W. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, N 8, p. 345.
138. Бабина М. Д., Осина С. А. — Гигиена труда и профзаболевания, 1979, № 7, с. 49.
139. Kolbow D. R. e. a. — In: Abstrs. Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City. New York, 1980, p. 140.
140. Appel B. R. e. a. — Atmos. Environ., 1979, v. 13, N 2, p. 319.
141. Другов Ю. С. и др. — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 11, с. 1305.
142. Konig J. e. a. — Atmos. Environ., 1980, v. 14, N 5, p. 609.
143. Klockow D., Teckentrup A. — Int. J. Environ. Anal. Chem., 1980, v. 8, N 2, p. 137.
144. Erickson M. D. e. a. — Environ. Sci. Technol., 1978, v. 12, N 8, p. 927.
145. Bamberger R. L. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 39, N 9, p. 701.
146. Муравьева С. И. и др. — Гигиена труда и профзаболеваний, 1981, № 2, с. 51.
147. Yasuda S. K., Loughran E. D. — J. Chromatogr., 1977, v. 137, N 2, p. 283.
148. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 11, с. 2252.
149. Hunt G., Pangaro N. — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 3, p. 369.

150. Mueller F. X., Miller J. A. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 5, p. 380.
151. Камалов Р. С. — Гигиена и санитария, 1979, № 2, с. 50.
152. Saakwaechter A. T. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1977, v. 38, N 9, p. 476.
153. Pellizzari E. D. e. a. — Anal. Lett., 1976, v. 9, N 1, p. 45.
154. Nagase Makoto — Japan Analyst, 1980, v. 29, N 5, p. 293.
155. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М., Химия, 1967.
156. Vejrosta J. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 219, N 1, p. 37.
157. Fraust C. L., Hermann E. R. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1975, v. 36, N 4, p. 278.
158. Grubner O., Burgess W. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 3, p. 169.
159. Matsumura J. — Ind. Health., 1980, v. 18, N 2, p. 61.
160. Kitagawa H. — Pollut. Contr., 1980, v. 15, N 3, p. 118.
161. Meyer P. B. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1977, v. 38, N 1, p. 46.
162. Patzelova V. e. a. — J. Chromatogr., 1980, v. 193, N 1, p. 137.
163. Pesek J. J., Daniels J. E. — J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, N 4, p. 288.
164. Wood G. O., Anderson R. G. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1975, v. 36, N 7, p. 538.
165. Butler L. D., Burke H. F. — J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, N 3, p. 117.
166. Eiceman G. A., Karasek F. W. — J. Chromatogr., 1980, v. 200, N 1, p. 115.
167. Namiesnik J. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 208, N 2, p. 239.
168. Teass A. W. e. a. — Sampling organic vapour using activated charcoal. 2nd NIOSH solid sorbent rountable, Cincinnati, Ohio, 1973. HEW Publication, N (NIOSH) 76-193, 1976.
169. Barnes R. D. e. a. — Analyst, 1981, v. 106, N 1261, p. 412.
170. Baki K. e. a. — Bull. Environ. Contam. a. Toxicol., 1980, v. 24, N 2, p. 185.
171. Ciccioioli P. e. a. — J. Chromatogr., 1976, v. 126, N 4, p. 757.
172. Severs L. W., Skory L. K. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1975, v. 36, N 8, p. 669.
173. Bertoni G. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 203, N 1, p. 263.
174. Dommer R. A., Melcher R. G. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 39, N 3, p. 240.
175. Kolb B., Pospisil P. — Chromatogr. News Lett., 1980, v. 8, N 2, p. 25.
176. Bowert W. D. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 206, N 2, p. 279.
177. Vincent W. J. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 40, N 6, p. 512.
178. Hunt R. J. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, v. 41, N 8, p. 592.
179. Lamparski L. L., Nestrick T. J. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 13, p. 2045.
180. Милукайте А. Р. А. — Канд. дисс., Вильнюсский гос. ун-т, им. В. Калпсукаса, Вильнюс, 1979.
181. Colenutt B. A., Thornburn S. — Chromatographia, 1979, v. 12, N 8, p. 519.
182. Posner J. C. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, v. 41, N 1, p. 63.
183. Posner J. C., Okenfuss J. R. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 9, p. 643.
184. Johansen I., Wendelfoc J. F. — In: Advances in Chromatography/Ed. A. Zlatkis, Amsterdam e. a., Elsevier Publ., 1981, p. 307.
185. Evans P. R. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 6, p. 471.
186. Gilland J. C. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 8, p. 630.
187. Gunderson E. C., Anderson C. C. — Development and Validation of Methods for Sampling and Analysis of Workplace Toxic Substances Contract N 210-76-0123. Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1980, p. 4.
188. Diaz-Rueda J. e. a. — Appl. Spectrosc., 1977, v. 31, N 3, p. 298.
189. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 7, с. 1302.
190. Другов Ю. С., Горячев Н. С. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 4, с. 691.
191. Petty R. L. — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 9, p. 1548.
192. Langvardt P. W., Melcher R. G. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 10, p. 1006.
193. Carelli G. e. a. — Ann. Ist. super. sanita, 1978, v. 14, N 3, p. 425.

194. NIOSH Manual of Analytical Methods. Ed. Taylor D. C., v. 2—5. Cincinnati, Ohio, 1979.
195. Shadoff L. A. — Anal. Chem., 1973, v. 45, N 14, p. 2341.
196. NIOSH Contact HSM-99-72-98. Scott Research Laboratories. Collaborative Testing of Activated Charcoal Sampling Tubes for seven organic Compounds. HEW Publication (NIOSH) 76-173, 1976.
197. Попов В. А., Печенникова Е. В. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 1, с. 1.
198. Кокк Х. Ю. и др. — В кн.: Материалы симпозиума «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и их применение в практике санитарного контроля». Тарту, изд-во ТГУ, 1978, с. 80.
199. Breuer B., Becker W. J. — In: Messen, Steuern und Regeln. Chem. Techn., Berlin, 1980, Bd. 2, p. 583.
200. Kramer F. J., Wechter S. G. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, N 12.
201. Torres J. A. e. a. — Analisis, 1979, v. 7, N 9, p. 421.
202. Nestricks T. J., Lamparski L. L. — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 1, p. 122.
203. Anderson C. C. e. a. — ACS Symp. Ser., 1980, v. 120, N 1, p. 1.
204. Хамракулов Т. К. и др. — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 11, с. 995.
205. Grob R. L. — In: Contemporary topics in analytical and clinical chemistry. New York, Plenum Press, 1977, v. 1, p. 127.
206. Crescentini G. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 204, N 1, p. 445.
207. Scarano E. e. a. — Anal. chim. acta, 1979, v. 110, N 1, p. 95.
208. Jaffar M. e. a. — Atmos. Environ., 1981, v. 15, N 9, p. 1633.
209. Godin J., Boudene C. — Anal. chim. acta, 1978, v. 96, N 1, p. 222.
210. Hughes E. E. e. a. — Anal. Chem., 1977, v. 40, N 12, p. 1823.
211. De Maio L. — Instrum Technol., 1972, v. 19, N 5, p. 37.
212. Burg W. R., Shau-Nong Chang. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 6, p. 426.
213. Установка динамическая «Микрогаз». Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5Е2.966.057 ТО. Дзержинск, 1980.
214. Yano Hiroshi — Bunseki (Japan Anal.), 1979, N 55, p. 436.
215. NIOSH and Health Manual of Analytical Methods. Cincinnati, Ohio, 45202, 1974, p. 178.
216. Hashimoto Y., Tanaka S. — Environ. Sci. Technol., 1980, v. 14, N 4, p. 413.
217. Veirosta J., Novak J. — J. Chromatogr., 1979, v. 175, N 2, p. 261.
218. Другов Ю. С. — В кн.: Охрана труда и техн. безопасн., очистка сточн. вод и отходящих газов в хим. промышленности. М., НИИТЭХим, 1972, № 8, с. 3.
219. Meddle D. W., Smith A. F. — Analyst, 1981, v. 106, N 1267, p. 1082.
220. Шпаевич А. Б. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1429.
221. Беляков А. А. — В кн.: Санитарно-химические методы определения вредных веществ. М., НИИ гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, 1981, с. 17.
222. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества. ЖАХ, 1975, т. 35, № 10, с. 2058.
223. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. М., Химия, 1975, с. 153.
224. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. М., Наука, 1970.
225. Жидкостная хроматография при высоком давлении. Пер. с англ./Под ред. В. А. Энгельгардта. М., Мир, 1980.
226. Беликов А. Б., Другов Ю. С. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 8, с. 1624.
227. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М., Химия, 1983.
228. Risby T. H. e. a. — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 5, p. 410.
229. Анваер Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ. М., Химия, 1976.
230. Berkley R. E., Pellizzari E. D. — Anal. Lett., 1978, v. A11, N 4, p. 327.
231. Rounbehler D. P. e. a. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 2, p. 273.
232. Schomburg G. — In: Recent Develop. Chromatogr. and Electrophoresis. Amsterdam e. a., Elsevier Publ., 1980, v. 10, p. 327.
233. Lipsky S. R., Mc Murray W. J. — J. Chromatogr., 1981, v. 217, N 1, p. 3.

234. Grob K. — J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1979, v. 2, N 10, p. 599.
235. Березкин В. Г. и др. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 5, с. 891.
236. Сакембаева В. М., Другов Ю. С. — В кн.: Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. М., НИИТЭХим, 1981, № 6, с. 19.
237. Schomburg G. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 204, N 1, p. 85.
238. Шляхов А. Ф. — В кн.: Хроматография. Итоги науки. М., ВИНТИ, 1978, т. 2, с. 71.
239. Пат. 55-26421, 1980 г. (Япония).
240. Березкин В. Г. и др. — Усп. хим., 1978, т. 47, № 10, с. 1875.
241. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем./Под ред. А. А. Жуковичского. М., Мир, 1969, с. 176.
242. Guide to Stationary Phases for Gas Chromatography. 11nd ed./Ed. J. A. Yancey, North Haveb, Conn., Analabs Inc., 1977.
243. Другов Ю. С. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 3, с. 559.
244. Langhorst M. L. — J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, N 2, p. 58.
245. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ./Под ред. В. Г. Березкина. М., Мир, 1972.
246. Анвар Б. И. и др. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. М., Стандарты, 1978.
247. Goldknegt R. J. P. — Analyse (Holland), 1979, v. 34, N 6, p. 15.
248. Bozzelli J. W. e. a. — In: 179th ACS Nat. Meet. Houston, Texas, 1980. Washington, Abstrs. Pap., p. 58.
249. Березкин В. Г. и др. — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 12, с. 1975.
250. Rigby L. J. — Appl. оссир. Hyg., 1981, v. 24, N 4, p. 331.
251. Другов Ю. С. и др. — В кн.: Материалы симпозиума «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и их применение в практике санитарного контроля», Тарту, Изд-во ТГУ, 1978, с. 34.
252. Другов Ю. С., Горячев Н. С. — ЖАХ, 1983, т. 38, № 2, с. 323.
253. Другов Ю. С. и др. — В кн.: Тезисы докл. IV Всес. конф. по аналитической химии органических соединений, Москва, МГУ, 1980. М., Наука, 1979, с. 179.
254. Пикков В., Луйга П. — В кн.: Материалы симпозиума «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и их применение в практике санитарного контроля». Тарту, Изд-во ТГУ, 1978, с. 116.
255. Hoshika Y. — Analyst, 1981, v. 106, N 1263, p. 686.
256. Встинов Ю. И. и др. — Авт. свид. 834506, 1981 г. (СССР).
257. Hoshika Y. — Japan Anal., 1979, v. 28, N 10, p. 629.
258. Пат. 4249904, 1981 г. (США).
259. Mazur J. F. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, v. 41, N 1, p. 66.
260. Picker J. E., Sievers R. E. — J. Chromatogr., 1981, v. 217, N 1, p. 265.
261. Cox R. D., Frank C. W. — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 3, p. 557.
262. Нейман Е. Я., Каплан Б. Я. — ЖАХ, 1978, т. 33, № 3, с. 607.
263. Охотников Б. П. и др. — В кн.: Хроматография. Итоги науки и техники, М., ВИНТИ, 1978, т. 2, с. 28.
264. Перцовский А. Л. и др. — Гигиена и санитария, 1978, № 7, с. 64.
265. Дмитриев М. Т., Колесников Г. М. — Гигиена и санитария, 1980, № 3, с. 53.
266. Hanika G. — Z. gesamte Hyg., 1980, Bd. 26, N 3, S. 218.
267. Bachmann K. e. a. — Z. anal. Chem., 1982, Bd. 310, N 1—2, S. 89.
268. Funazo K. e. a. — Anal. chim. acta, 1980, v. 199, N 2, p. 291.
269. Weiss R. F. — J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, N 12, p. 611.
270. A'Campo C. P. e. a. — J. Chromatogr., 1981, v. 203, N 2, p. 271.
271. Cook L. R. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 1, p. 69.
272. Genna J. L. e. a. — J. Chromatogr., 1982, v. 238, N 1, p. 103.
273. Преображенская Л. Б. и др. — Зав. лаб., 1980, т. 46, № 9, с. 797.
274. Fujii Toshiaki — Japan Anal., 1979, v. 28, N 6, p. 388.
275. Vinsjansen A., Thrane K. E. — Analyst, 1978, v. 103, N 1233, p. 1195.
276. Dumas T., Bond E. J. — J. Chromatogr., 1981, v. 206, N 2, p. 384.
277. Ensor P. C. — J. Assoc. Publ. Anal., 1978, v. 16, N 4, p. 129.
278. Dorner W. G. — Lab. Prax., 1981, v. 5, N 5, p. 332.

279. *Nielsen T. e. a.* — Anal. chim. acta, 1981, v. 124, N 1, p. 1.
280. *De Jonghe W. e. a.* — Environ. Sci. Technol., 1981, v. 15, N 10, p. 1217.
281. *Jiang S. e. a.* — Anal. chim. acta, 1982, v. 136, N 1, p. 183.
282. *Rudolph J. e. a.* — J. Chromatogr., 1981, v. 217, N 2, p. 301.
283. *Stephens E. R., Hellrich O. P.* — Environ. Sci. Technol., 1980, v. 14, N 7, p. 836.
284. *Зенинская Ф. З. и др.* — Гигиена и санитария, 1981, № 1, с. 42.
285. *Esposito G. G., Jacobs B. W.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1977, v. 38, N 8, p. 401.
286. *Baxter H. G. e. a.* — Ann. occup. Hyg., 1980, v. 23, N 2, p. 117.
287. *Дмитриев М. Т., Колесников Г. М.* — Гигиена и санитария, 1982, № 2, с. 59.
288. *Neiling P. e. a.* — Z. anal. Chem., 1980, v. 302, N 5, p. 375.
289. *Bartle K. D. e. a.* — Chem. Soc. Rev., 1981, v. 10, N 1, p. 113.
290. *Lee M. L. e. a.* Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. New York e. a., Acad. Press, 1981.
291. *Szepesy L. e. a.* — J. Chromatogr., 1981, v. 206, N 3, p. 611.
292. *Choudhary D. R., Bush B.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 9, p. 1351.
293. *Thrane K. E., Mikalsen A.* — Atmos. Environ., 1981, v. 15, N 6, p. 909.
294. *Miller D. A. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 3, p. 464.
295. *Kiselev A. V. e. a.* — Chromatographia, 1981, v. 14, N 3, p. 148.
296. *Tomkin B. A., Kubota H.* — In: Abstrs. Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland, Ohio, 1980, p. 33.
297. *Janini J. M. e. a.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, N 4, p. 670.
298. *Grimmer G. e. a.* — Z. anal. Chem., 1982, Bd. 311, N 5, S. 475.
299. *Lee M. L. e. a.* — Anal. Chem., 1979, v. 51, N 6, p. 768.
300. *Novotny M. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 3, p. 407.
301. *Krishnan S., Hite R. A.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 2, p. 342.
302. *Yergey J. A. e. a.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 3, p. 354.
303. *Griest W. H. e. a.* — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 1, p. 199.
304. *Lobel J. e. a.* — Staub-Reinhalt. Luft, 1980, Bd. 40, N 6, S. 243.
305. *Sidhu K. S.* — Bull. Environ. Contam. and Toxicol., 1982, v. 28, N 2, p. 250.
306. *Smith R. A., Drummond I.* — Analyst, 1979, v. 104, N 1242, p. 875.
307. *Перцовский А. Л., Кремко Л. М.* — В кн.: Научно-техн. прогресс и охрана труда женщин в основных отраслях хим. промышленности. Минск, 1980, с. 144.
308. *Magin D. F.* — J. Chromatogr., 1980, v. 202, N 2, p. 255.
309. *Дмитриев М. Т., Мищихин В. А.* — Гигиена и санитария, 1982, № 4, с. 65.
310. *Krajewski J. e. a.* — Med. pr., 1979, v. 30, N 3, p. 167.
311. *Grole A. A.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 39, N 1, p. 78.
312. *Becher G.* — J. Chromatogr., 1981, v. 211, N 1, p. 103.
313. *Kashihira N. e. a.* — Japan Anal., 1980, v. 29, N 12, p. 853.
314. *Contour J. P. e. a.* — Environ. Pollut., 1980, v. B1, N 4, p. 243.
315. *Fishbein L.* — Toxicol. a. Environ. Chem. Rev., 1980, v. 3, N 2, p. 145.
316. *Grubner O. e. a.* — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 11, p. 1755.
317. *Rickert W. S. e. a.* — J. Toxicol. a. Environ. Health., 1980, v. 6, N 2, p. 351.
318. Пат. 4194884, 1980 г. (США).
319. *Poole C. F. e. a.* — J. Chromatogr., 1980, v. 199, N 1, p. 123.
320. *Skarping G. e. a.* — J. Chromatogr., 1981, v. 208, N 2, p. 313.
321. *Castegnaro M., Walker E. A.* — Analysis, 1980, v. 8, N 4, p. 125.
322. *Gagnon J. T., Posner J. C.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 10, p. 923.
323. *Glaser R. A., Woodfin W. J.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 1, p. 18.
324. *Sidhu K. S.* — J. Chromatogr., 1981, v. 206, N 2, p. 381.
325. *Hermann B. W., Seiber J. N.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 7, p. 1077.
326. *Knarr R., Rappaport S. M.* — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 4, p. 733.
327. *Stein V. B., Nareng R. S.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 6, p. 991.
328. *Collina A., Maini P.* — Bull. Environ. Contam. a. Toxicol., 1979, v. 22, N 3, p. 400.

329. *Клисенко М. А., Гиренко Д. Б.* — Гигиена и санитария, 1980, № 9, с. 57.
330. *Hoshika G.* — J. Japan Soc. Air Pollut., 1979, v. 14, N 5, p. 210.
331. *Watson A. J. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 1, p. 132.
332. *Кречковский В. А., Анисимова И. Г.* — Гигиена и санитария, 1979, № 2, с. 58.
333. *Tominaga T.* — Chemistry, 1981, v. 36, N 7, p. 573.
334. *Киселев А. В. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции «Хроматографические процессы и автоматизация измерений», Тарту, 1979. М., НИИТЭХим, 1979, с. 59.
335. *Kuster W. C. e. a.* — J. Chromatogr., 1981, v. 205, N 2, p. 271.
336. *Клисенко М. А.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1382.
337. *Bidleman T. F. e. a.* — J. Mar. Res., 1981, v. 39, N 3, p. 443.
338. *Williams D. T. e. a.* — Chemosphere, 1980, v. 9, N 1, p. 45.
339. *Письменная М. В., Клисенко М. А.* — Гигиена и санитария, 1977, № 5, с. 57.
340. *Чмиль В. Д.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 10, с. 2049.
341. *Nestrick T. J. e. a.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 4, p. 823.
342. *Rappe C. e. a.* — Nature, 1981, v. 292, N 5823, p. 524.
343. *Kallos G. J.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 7, p. 963.
344. *Langhorst M. L. e. a.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 1, p. 47.
345. *Clayton H. M.* — In: Develop. PVC Prod. and Proc. London, Heyden, 1977, p. 43.
346. *Lande S. S.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, v. 40, N 2, p. 96.
347. NIOSH Manual Analytical Methods, U. S. Dept. of Health, Educ. and Welfare, Cincinnati, Ohio, 1977, p. 178.
348. *La Regina J. e. a.* — In: Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, 1980, New York, 1980, p. 786.
349. *Burghardt E. e. a.* — Atmos. Environ., 1979, v. 13, N 7, p. 1057.
350. *Дмитриев М. Т., Мицхин В. А.* — Гигиена и санитария, 1981, № 4, с. 46.
351. Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. Ann Arbor, V. 1, Ann Arbor Sci., 1978.
352. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* — Зав. лаб., 1982, т. 48, № 9, с. 4.
353. *Small F. e. a.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, N 12, p. 1801.
354. *Oikava K., Saito X.* — J. Japan Chem., 1981, v. 35, N 5, p. 370.
355. *Girard G. E., Glatz J. A.* — Amer. Lab., 1981, v. 13, N 10, p. 26.
356. *Slanina J. e. a.* — Anal. chim. acta, 1980, v. 130, N 1, p. 1.
357. *Igawa M. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 12, p. 1942.
358. *Lorrain J. M. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 8, p. 1302.
359. *Dasgupta R. K.* — Atmos. Environ., 1982, v. 16, N 5, p. 1265.
360. *Dolzine T. W. e. a.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 3, p. 470.
361. *Bouyouins S. A.* — Anal. Chem., 1977, v. 49, N 3, p. 401.
362. *Simpson C.* — Lab. Equip. Dig., 1980, v. 18, N 3, p. 79.
363. *Knox J. H.* — In: Euroanalysis 3. Rev. analyt. Chem., London, 1979, p. 183468, 1980 г. (ЧССР).
364. *Yukuei L. e. a.* — J. Chromatogr., 1980, v. 197, N 2, p. 97.
365. *Kucera P.* — J. Chromatogr., 1980, v. 198, N 2, p. 93.
366. *Kissinger P. T. e. a.* — In: Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry. New York, Plenum Press, 1978, v. 2, p. 55.
367. *Hein H.* — Chem. Lab. u. Betr., 1980, Bd. 31, N 8, S. 338, 342.
368. *Lynch M., Weiner E.* — Environ. Sci. Technol., 1979, v. 13, N 6, p. 666.
369. *Burchill P. e. a.* — In: 2nd Intern. Symp. Anal. Chem. and Biol., New York, 1978, N 7, p. 35.
370. *Bravn J. M. e. a.* — J. Environ. Sci. a. Health., 1980, v. A15, N 6, p. 612.
371. *Smith T. R., Strickler V. A.* — J. High Res Chromatogr. a. Chromatogr. Commun., 1980, v. 3, N 12, p. 634.
372. *Seifert B., Lahmann E.* — VDI-Ber., 1979, N 358, S. 127.
373. *Müller J.* — VDI-Ber., 1979, N 358, S. 233.
374. *Morlin Z. e. a.* — Eges-zsegtudomány, 1978, v. 22, N 4, p. 370.
375. *Robinson J. L. e. a.* — Anal. chim. acta, 1980, v. 115, p. 229.

377. *Karlesky D. e. a.* — In: Abstrs. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City — New York, 1981, p. 321.
378. *Тульчинский В. М. и др.* — Временная инструкция по определению бенз[а]пирена в атмосферном воздухе промышленных районов методом жидкостной хроматографии при высоких давлениях. М., Гидрометеозидат, 1982.
379. *Morales R. e. a.* — Amer. Ind. Hyg. Assos. J., 1979, v. 40, N 11, p. 970.
380. *Morales R. e. a.* — IARC Sci. Publ., 1981, N 40, p. 119.
381. *Lipski K.* — Ann. occup. Hyg., 1982, v. 25, N 1, p. 1.
382. *Graham J. D.* — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, N 8, p. 384.
383. *Suzuki Y., Tani K.* — Japan Anal., 1980, v. 29, N 12, p. 849.
384. *Anderson K. e. a.* — Scand. J. Work. Environ. a. Health, 1981, v. 7, N 4, p. 282.
385. *Lowe D. C. e. a.* — Ber. Kernforschungsanlage Julich, 1981, N 1756, S. 10.
386. *Grosjean D. e. a.* — In: Proc. 73 Annu. Meet. Air Pollut. Contr. Assoc. Montreale, 1980, Pittsburgh, v. 4, p. 50, 80.
387. *Тульчинский В. М. и др.* — В кн.: Материалы семинара-совещания «Методы анализа органических соединений (промышленных токсикантов) в воздухе и почве», Обнинск, 1982. М., Институт экспериментальной метеорологии, 1982, с. 8.
388. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография. Пер. с англ./Под ред. В. Г. Березкина. М., 1981.
389. *Lott P. F. e. a.* — J. Chromatogr. Sci., 1978, v. 16, N 12, p. 571.
390. Хроматография в тонких слоях. Пер. с нем./Под ред. Э. Штала. М., Мир, 1965.
391. *Кибардин С. А., Макаров К. А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. М., Мир, 1978.
392. *Перри С. и др.* Практическое руководство по жидкостной хроматографии. Пер. с англ./Под ред. К. В. Чмутова. М., Мир, 1974.
393. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. Пер. с англ./Под ред. А. Златкиса, Р. Кайзера. М., Мир, 1979.
394. *Ульянова А. Н. и др.* — Гигиена и санитария, 1976, № 3, с. 74.
395. *Issag H. J.* — J. Liquid Chromatogr., 1980, v. 3, N 6, p. 780.
396. *Guiochon G., Siouffi A.* — Analusis, 1979, v. 7, N 7, p. 316.
397. *Issag H. J.* — J. Liquid Chromatogr., 1980, v. 3, N 10, p. 1423.
398. *Березкин В. Г. и др.* — Зав. лаб., 1981, т. 47, № 8, с. 18.
399. Пат. 4033720, 1977 г. (США).
400. *Шеллард Э. Д.* Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1971.
401. *Reitz E. B.* — Anal. Lett., 1979, v. A12, N 2, p. 143.
402. *Blome H.* — Staub-Reinhalt. Luft, 1981, Bd. 41, N 6, S. 225.
403. *Хесина А. Я. и др.* — Гигиена и санитария, 1979, № 6, с. 39.
404. *Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б.* — ЖАХ, 1982, т. 37, № 4, с. 701.
405. *Бреннер Э. С.* — Гигиена труда и профзаболевания, 1980, № 2, с. 54.
406. *Цендровская В. А.* — Гигиена и санитария, 1973, № 11, с. 69.
407. *Дрезваль Г. Ф.* — Гигиена и санитария, 1979, № 10, с. 46.
408. *Тарасов В. А. и др.* — Гигиена труда и профзаболевания, 1980, № 7, с. 52.
409. *Дьякова Г. А.* — Гигиена труда и профзаболевания, 1970, № 8, с. 45.
410. *Кравченко Г. И., Чемер Г. А.* — Гигиена и санитария, 1975, № 3, с. 78.
411. *Клисенко М. А. и др.* Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. М., Медицина, 1972.
412. *Малиновская Г. А., Чола В. Д.* — Гигиена и санитария, 1982, № 2, с. 63.
413. *Лейка З. А., Гиренко Д. Б.* — Гигиена и санитария, 1982, № 2, с. 77.
414. *Vukusić J., Laškarin B.* — J. High. Chromatogr. a. Chromatogr. Commun., 1981, v. 4, N 12, p. 659.
415. *Оськина В. Н.* — Гигиена и санитария, 1981, № 9, с. 41.
416. *Цендровская В. А.* — Гигиена и санитария, 1979, № 6, с. 85.
417. *Margler L. W., Mah R. A.* — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1981, v. 64, N 4, p. 1017.
418. *Sherma J., Zweig G.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 5, p. 50.

419. Хроматография на бумаге. Пер. с чешского/Под ред. М. Н. Шнайдера. М., Издательство, 1962.
420. *Dangwal S. K.* — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, N 7, p. 557.
421. *Ellgehausen D.* — Anal. Chem., 1975, v. 8, N 1, p. 11.
422. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Пер. с англ./Под ред. А. А. Петрова. М., Мир, 1965.
423. *Mc Fadden W. H.* — Techniques of Combined GC-MS. Applications in Organic Analysis. New York, Wiley Press Int., 1973.
424. *Brune C. e. a.* — In: 17th Conf. on Mass Spectrom. and Applied Topics. Dallas. 1969, Pap. N 46.
425. *Lucero D. P., Haley F. C.* — J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, N 8, p. 477.
426. *Simmonds P. G. e. a.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, N 8, p. 881.
427. *Jones P. R., Yang S. K.* — Anal. Chem., 1975, v. 47, N 7, p. 1000.
428. Тальрозе В. Л. и др. — ЖФХ, 1968, т. 42, № 11, с. 1658.
429. *Baldwin M. A., Mc Lafferty F. W.* — Org. Mass Spectrom., 1973, v. 1, N 9, p. 1973.
430. *Takeuchi T. e. a.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 4, p. 660.
431. *Blakely C. R. e. a.* — J. Chromatogr., 1978, v. 158, N 4, p. 261.
432. *Mc Fadden W. H.* — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, N 3, p. 97.
433. *Mc Fadden W. H.* — J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, N 1, p. 2.
434. *Field F. H.* — An. Chem. Res., 1968, v. 1, N 1, p. 48.
435. *Munson B.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, N 1, p. 28A.
436. *Poppiti J., Stafford G.* — In: 29th Conf. Pittsburgh State Art. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Cleveland, Ohio, 1978, Abstrs., p. 600.
437. *Beckey H. B.* Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry. New York, Pergamon Press, 1977.
438. *Milberg K. M., Cook J. C.* — J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, N 1, p. 43.
439. *Soltmann B. e. a.* — Anal. Chem., 1977, v. 49, N 8, p. 1164.
440. *Shiraishi Hiroaki e. a.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, N 10, p. 2903.
441. *Horning E. C. e. a.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, N 6, p. 936.
442. *Siegel M. W., Fite W. L.* — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, N 12, p. 2871.
443. *Feses K., Kogler W.* — J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, N 2, p. 57.
444. *Green B. N. e. a.* — Abstrs Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, New York, 1981, p. 885.
445. *Meill J. e. a.* — J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, N 1, p. 29.
446. *Pilate A., Adams F.* — Z. anal. Chem., 1981, v. 309, N 4, p. 295.
447. *Dale L. S. e. a.* — Anal. Chem., 1981, v. 53, N 14, p. 2288.
448. *Heumann K. G.* — Toxicol. a. Environ. Chem. Rev., 1980, v. 3, N 2, p. 111.
449. *Smith D. H.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, N 5, p. 536.
450. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л., Химия, 1982.
451. Тальрозе В. Л. и др. — ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 182.
452. Джерасси К. и др. Интерпретация масс-спектров в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Вульфсона. М., Мир, 1966.
453. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., Химия, 1972.
454. *Noever de Brauw M. L.* — J. Chromatogr., 1979, v. 165, N 4, p. 207.
455. *Groenen P. J., Noever de Brauw M. L.* — Beitr. Tabakforsch., 1975, Bd. 8, N 3, S. 113.
456. *Noever de Brauw M. L. e. a.* — In: Application de la Spectrometrie de Masse et de la RMN dans les Industries Alimentaires. XV Symp. Intern., Bologna, 1975. Paris, Com. Int. Ing. Art. Al., 1977, p. 99.
457. Дмитриев М. Т. и др. — Гигиена и санитария, 1980, № 5, с. 42.
458. Дмитриев М. Т. и др. — В кн.: Труды Центральной высотной гидрометеорологической обсерватории. М., 1982, № 16, с. 31.
459. *Hageman R. e. a.* — Analysis, 1978, v. 6, N 9, p. 401.
460. *Jech L. e. a.* — Ochrana ovzduši, 1979, v. 11, N 9, p. 141.
461. *Johansson J.* — Atmos. Environ., 1978, v. 12, N 6, p. 1371.
462. *Karasek F. W.* — Can. Res., 1980, v. 13, N 2, p. 30.
463. *Robertson D. J. e. a.* — J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1980, v. 30, N 3, p. 261.
464. *Rappoport S. W. e. a.* — Environ. Sci. Technol., 1980, v. 14, N 12, p. 1505.

465. Jonsson A. e. a. — Chemosphere, 1979, v. 8, N 11—12, p. 835.
466. Di Lorenzo A. — In: Adv. Mass Spectrom. Proc. 8th Conf., Oslo, 1979. London, 1980, v. 8B, p. 1377.
467. Campana J. E., Risby T. H. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 3, p. 468.
468. Kambara Hideki e. a. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 9, p. 1500.
469. Дмитриев М. Т. и др. — Гигиена и санитария, 1978, № 12, с. 42.
470. Беликов А. Б. и др. — Зав. лаб., 1982, т. 48, № 9, с. 26.
471. Atlas of Mass Spectral Data/Ed. E. Stenhagen, S. e. a. New York, Wiley, 1969.
472. Registry of Mass Spectral Data/Ed. E. Stenhagen e. a., New York, Intersci. Publ., 1974.
473. Беликов А. Б. и др. — В кн.: Тезисы докл. 29 Всесоюзн. научно-техн. конф. «Социально-гигиенические и экологические проблемы литейного производства». Центр. правления НТО Машпром, Тольятти, 1980, с. 122.
474. Holmes J. L., Terlouw J. K. — Org. Mass Spectrom., 1980, v. 15, N 8, p. 383.
475. Mc Lafferty F. W., Bockhoff F. M. — Anal. Chem., 1970, v. 50, N 1, p. 69.
476. Yost R. A., Enke C. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, N 11, p. 2274.
477. Yost R. A. e. a. — Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1979, v. 30, N 3, p. 127.
478. Yost R. A., Enke C. G. — Anal. Chem., 1979, v. 51, N 12, p. 1251.
479. Hunt D. F. — Acta pharm. suec., 1982, v. 19, N 1, p. 71.
480. Mueller P. K., Kothny E. L. — Anal. Chem., 1973, v. 45, N 5, p. 1R.
481. Cheremisinoff R. N. — Pollut. Eng., 1977, v. 9, N 1, p. 20.
482. Перегуд Е. А., Горелик Д. О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л., Химия, 1981, с. 128.
483. Ильинская Г. И., Мудролюбова Н. С. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1306.
484. Saltzman B. E., Cuddoback J. E. — Anal. Chem., 1975, v. 47, N 5, p. 1R.
485. Linch A. L. Evaluation of Ambient Air Quality by Personal Monitoring. Cleveland, Ohio, GRS Press, 1974.
486. Красов В. И. — В кн.: Труды Главной геофизической обсерватории. Л., Гидрометеониздат, 1979, вып. 421, с. 3.
487. Zhelyazkova B. G. e. a. — Talanta, 1983, v. 30, N 3, p. 185.
488. Mattson J. S. e. a. Infrared, correlation and Fourier transform spectroscopy. New York, Marcel Dekker, 1977.
489. Bonafe U. e. a. — Atmos. Environ., 1976, v. 10, N 6, p. 469.
490. Thompson B. Hazardous gases and vapors: infrared spectra and physical constants. Technical report N 595. Fullerton, Beckman Instruments, 1974.
491. Nieto J. L. — Analyst, 1978, v. 103, N 1223, p. 128.
492. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Пер. с англ./Под ред. А. А. Мальцева. М., Мир, 1982.
493. Geahari H. L. e. a. — Anal. Chem., 1977, v. 49, N 4, p. 893.
494. Volz F. — Appl. Opt., 1979, v. 18, N 14, p. 2353.
495. Броуништейн А. М., Фролов А. Д. — В кн.: Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1979, т. 6, с. 184.
496. Baker B. B. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1974, v. 35, N 6, p. 735.
497. Esposito G. G. e. a. — Anal. Chem., 1977, v. 49, N 12, p. 1774.
498. Baker B. B., Carlson D. P. — Anal. Chem., 1974, v. 46, N 9, p. 1583.
499. Mantz A. W. — Appl. Spectrosc., 1976, v. 30, N 6, p. 539.
500. Herget W. F. e. a. — Appl. Opt., 1976, v. 15, N 8, p. 1222.
501. Hirschfeld T. — Res. Devel., 1976, v. 27, N 7, p. 20.
502. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М., Химия, 1982.
503. Fox D. L., Jeffries H. E. — Anal. Chem., 1983, v. 55, N 5, p. 233R.
504. Hwang J. E. — Anal. Chem., 1972, v. 44, N 14, p. 2140.
505. Гидрометеорология. Сер. «Контроль за загрязнением природной среды». Обзорная информация. Обнинск, Госкомгидромет СССР, 1982, вып. 4, с. 35.
506. Cross J. B. — Anal. Chem., 1979, v. 51, N 12, p. 2033.
507. Haverov I., Tamnev B. — Z. anal. Chem., 1978, Bd. 291, N 2, S. 127.

508. Шубочкин Л. Н. и др. — Гигиена и санитария, 1979, № 10, с. 81.
509. Mc Cullen R. E., Michand M. T. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 39, N 8, p. 684.
510. Slemr F. e. a. — Anal. chim. acta, 1979, v. 110, N 1, p. 35.
511. Jonghe W., Adam F. — Anal. chim. acta, 1979, v. 108, N 1, p. 21.
512. Козн Э., Иванов Г. — Докл. Болг. АН, 1982, т. 35, № 9, с. 1257.
513. Likais E. R. e. a. — Atom. Absorpt. Newslett, 1979, v. 18, N 2, p. 53.
514. Pierson W. R. e. a. — J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1978, v. 28, N 7, p. 692.
515. Ediger R. D., Hoult D. W. — Atom. Spectrosc., 1980, v. 1, N 2, p. 41.
516. Mc Cormic J. e. a. — In: Abstr. Pap. presented Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, New York, 1982, p. 663.
517. Sugimae A., Mizoguchi T. — Anal. chim. acta, 1982, v. 144, N 2, p. 205.
518. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л., Гидрометеоздат, 1981.
519. Тульчинский В. М. и др. — Метеорология и гидрология, 1983, № 3, с. 50.
520. Fox M. A., Staley S. W. — Anal. Chem., 1976, v. 48, N 4, p. 826.
521. Теплицкая Т. А. и др. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул. М., Изд-во МГУ, 1978.
522. Милукайте А. А. — В кн.: Защита атмосферы от загрязнений. Вильнюс, Ин-т физики АН ЛитССР, 1978, вып. 4.
523. Теплицкая Т. А. Методы определения приоритетных загрязняющих веществ на фоновом уровне для объектов окружающей среды. М., Гидрометеоздат, 1982.
524. Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1358.
525. Jaeschke W. — Atmos. Environ., 1978, v. 12, N 3, p. 715.
526. Graham L. D. — In: 4th Taint Conf. Sens. Environ. Pollutants. New Orleans, 1977, Washington, 1978, p. 112.
527. Липовский И. М. и др. — В кн.: Охрана труда и окружающая среда. Саратов, Саратовский политехн. ин-т, 1977, вып. 1, с. 83.
528. Бишератин К. Н. и др. — В кн.: Труды Главной геофизической обсерватории. Л., Гидрометеоздат, 1979, вып. 421, с. 53.
529. Joseph D. W., Spicer C. W. — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 9, p. 1400.
530. Stedman D. J. e. a. — Anal. Chem., 1979, v. 51, N 14, p. 2340.
531. Дубовенко Л. И. и др. — Укр. хим. ж., 1982, № 12, с. 1294.
532. Beeck J. e. a. — Analyst, 1974, v. 99, N 1185, p. 973.
533. Ровинский Ф. Я., Иохельсон С. Б., Юшкан Е. И. Методы анализа загрязнения окружающей среды. М., Атомиздат, 1978.
534. Мельник А. Д. и др. — В кн.: Вопросы контроля загрязнения природной среды/Под ред. С. Б. Иохельсона, И. А. Колоскова. Л., Гидрометеоздат, 1981, с. 137.
535. Bartle K. D. e. a. — Chem. Soc. Rev., 1981, v. 10, N 1, p. 113.
536. Лазерный контроль атмосферы. Пер. с англ./Под ред. Э. Д. Хинкли. М., Мир, 1979.
537. Назаров И. М. и др. Дистанционные и экспрессные методы определения загрязнения окружающей среды. М., Гидрометеоздат, 1977.
538. Назаров И. М. и др. Основы дистанционных методов мониторинга загрязнения природной среды. Л., Гидрометеоздат, 1983.
539. Шаров В. П. и др. — Труды МВТУ, 1975, № 186, вып. 8, с. 60.
540. Killoran G. N., Tyson J. F. — Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 1979, v. 16, N 1, p. 29.
541. Novotny M. e. a. — Anal. Chem., 1980, v. 52, N 4, p. 736.
542. Radziuk B. e. a. — Anal. chim. acta, 1979, v. 105, N 1, p. 255.
543. Parris G. E. e. a. — Anal. Chem., 1977, v. 49, N 3, p. 378.
544. Wolf W. R. — J. Chromatogr., 1977, v. 134, N 1, p. 159.
545. Hobbs J. S. e. a. — Amer. Lab., 1979, v. 11, N 7, p. 43.
546. Gurka D. F. e. a. — J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, N 4, p. 145.
547. Shaps R. H. e. a. — Amer. Lab., 1977, v. 9, N 3, p. 95.
548. Heyrovsky J. — Chem. Listy, 1922, N 16, p. 256.
549. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды/Под ред. Г. И. Арановича. Л., Судостроение, 1979.

550. Bond A. M. — The modern polarographic methods in analytical chemistry. New York—Basel, M. Dekker, 1980.
551. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. М., Минздрав СССР, 1973, вып. 9.
552. Stetter J. R. e. a. — Talanta, 1979, v. 26, N 9, p. 799.
553. Козн Э., Иванов Г. — Пробл. гигиената, 1979, № 4, с. 50.
554. Горовская В. И. и др. — Хим. пром., 1980, № 5, с. 21.
555. Козн Э. — Пробл. гигиената, 1981, № 6, с. 72.
556. Mc Lean J. D. e. a. — Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, v. 39, N 3, p. 247.
557. Coelzee J. F. e. a. — Anal. Chem., 1976, v. 48, N 11, p. 2170.
558. Агасян П. К. — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 7, с. 593.
559. Sedlak J. M., Blurton K. F. — Talanta, 1976, v. 23, N 11, p. 811.
560. Хамракулов Т. К. и др. — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 9, с. 885.
561. Chuiton G. — Pollut. Atmos., 1975, v. 17, N 6, p. 97.
562. Rigo A. e. a. — Analyst, 1981, v. 106, N 1261, p. 474.
563. Taddia M. — Microchem. J., 1978, v. 23, p. 64.
564. Веретенина Г. Н. и др. — Гигиена и санитария, 1981, № 5, с. 33.
565. Dennis B. L. e. a. — Anal. chim. acta, 1976, v. 86, N 1, p. 27.
566. Isterhelt W. — Z. Chem., 1978, Bd. 18, N 1, S. 28.
567. Костромин А. И. и др. — В кн.: Труды Казанского ун-та, Казань. Изд-во КГУ, 1981.
568. Чикризова Е. Г., Машинская С. Я. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 7, с. 1301.
569. Кафаров В. В. и др. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 10, с. 1171.
570. Mallissah — Z. anal. Chem., 1976, Bd. 282, N 2, S. 109.
571. Kroon D. Y. — J. Phys. E., 1978, v. 11, N 6, p. 497.
572. Хамракулов Т. К. и др. — Зав. лаб., 1980, т. 46, № 2, с. 106.
573. Bailey R. R. e. a. — Anal. Chem., 1976, v. 48, N 12, p. 1818.
574. Calbo L. G., Martins E. S. — Pesqui Agropescu. Bras., 1979, v. 14, N 4, p. 315.
575. Лахшминараянах Н. Ион-селективные электроды. М., Мир, 1980.
576. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ион-селективные электроды. Л., Химия, 1980.
577. Байулеску Г. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. М., Мир, 1980.
578. Meyerhoff M. E., Fraticelli Y. M. — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 5, p. 27R.
579. Ochme M. e. a. — Z. anal. Chem., 1981, Bd. 306, N 5, S. 356.
580. Suzuki F. e. a. — Eisei Kagaku, 1975, v. 21, N 2, p. 84.
581. Ferm M. — Atmos. Environ., 1979, v. 13, N 10, p. 1385.
582. Voigt H., Bergert K. D. — Chem. Techn., 1981, Bd 33, N 11, S. 584.
583. Simeonov V., Puxbaum H. — Microchim. acta, 1977, v. 2, p. 397.

Юрий Степанович Другов, Александр Борисович Беликов

Галина Алексеевна Дьякова

Владимир Матвеевич Тульчинский

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА

Редактор В. Л. Абрамова

Художник Е. В. Бекетов

Художественный редактор Н. В. Носов

Технические редакторы Л. А. Молодцова, В. М. Скитина

Корректоры М. В. Черниховская, Т. В. Смирнова

ИБ № 1206

Сдано в наб. 20.12.83. Подп. в печ. 27.02.84. Т. 06377. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 24. Усл. кр.-отг. 24. Уч.-изд. л. 27,90. Тираж 18.000 экз. Заказ № 1877. Цена 1 р. 80 к. Изд. № 2144.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».

107076, Москва, Строминка, д. 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.